日本水産学会誌

第二十一巻　第六號

Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol. 21, No. 6, 1955

目　次

昭和三十年
日本水産学会
The Japanese Society of Scientific Fisheries
TOKYO

CONTENTS

All communlcations and publications should be sddressed to:
Japanese Society of Scientifie Fisheries
c/o Tokaiku Suisan Kenkyujo
Tsukishima, Kyobashi, Tokyo, Japan

雑　録

○ 9 月定例理事会　9 月 28 日

出席者　会長及び理事 15 名

1. 大河内記念会から生産工学に関する研究成果，生産技術に関する発明又は考案，多量生産方式実施上の業績その他の業績に関し，生産に寄与して相当の実績を上げているものに大河内記念賞を授与するから，推薦に値するものがあれば，書類を提出してほしいという通知があつたので，要点をプリントして各支部長宛に通知することに決めた。

2. 特許庁から「外国特許申請補助規則」が出来て，今後外国の特許をとる場合は，申請に当つて補助金が交付されるという通知があつた。

3. 新入会申込個人 16 名，団体 1 の入会を許可した。

○訂正（ERRATA）

第 21 巻・第3号，171 頁　英文第 15，16 行

〔誤〕　3）Average vertebral number of sardine fries in Yosa naikai were found higher than that in thelast period of fishing.

〔正〕　3）Average vertebral number in sardines of Yosanaikai was found higher in the last period of fishing.

○ 中国四国支部大会　15 月 23 日．24 日

於　南海区水産研究所

「水質汚濁に関する特別講演」　新田忠雄氏

支部総会

研究発表

1. キハダの研究（1）魚体組成の季節的変化（西カロリン諸島沿海）○行縄茂理，籔田洋一（南海区水研）
2. 東部インド洋に於るビンナガ，三村皓哉（南海区水研）
3. 最近数年間のビンナガとキハダに見られる年変化，○籔田洋一，須田明（南海区水研）
4. 南太平洋 10°S 附近の鉛直海洋構造とビンナガ漁況，山中一（南海区水研）
5. 中部インド洋に於るキハダマグロの魚体組成並びに外部形態的特徴について，○平野修，田川昭治（下関水講）
6. 浦戸湾に於るプランクトンの生産に関する研究－I　植物性種類の季節的変動について　竹田正彩（高知大）
7. 豊後水道に於けるプランクトンの季節的消長について－I　1955 年春，夏季の性状 ○鶴田新生（下関水講）森田正一（高知水試）
8. 浅海の底性魚類の食性について，○北森良之助，小林真一（内水研）
9. メダカの精巣における生殖細胞の季節的変化，西川昇平（下関水講）
10. 下松湾に及ぼす工場廃水の影響について，早山萬彦，赤築敬一郎（下関水講）
11. 環境水温に対する魚類酵素の適応性，武居薫（下関水講）
12. 魚類プロテアーゼに関する研究―8．幽門垂より蛋白分解酵素の結晶分離，藤井実（下関水講）
13. 魚介類の干物の吸湿について　○高橋豊雄，竹井誠（東海区水研）
14. 腐敗細菌のコハク酸脱水素酵素に対するホルムアルデヒドの阻害　○山田金二郎，花井精子（東海区水研）
15. イカ肉其の他の水産動物肉蛋白の定量的抽出について 右田正男，○松本重一郎（東海区水研）
16. マグロの生化学的研究―IV．北部太平洋産冬ビンナガのビタミン B_{12}　清水泰幸（南海区水研）

定置網の網地の使用中に起こる抗張力の減退と使用限界張力に関する研究

宮本秀明・野村正恒・塩田衛二・野沢　靖
（東海区水産研究所）

The Decreasing Strength of Set Nets During the Submersion Period, and the Minimum for Utility

Hideaki MIYOMOTO. Masatsune NOMURA. Eiji SHIOTA and Yasushi NOZAWA.

Introduction : A general practice with the operation of *otoshi ami*, the most prevalent type of trap nets in this country, is to provide two units of the net, each one serving under water from 10 to 60 days after the other (Fig. 2). The procedure will be repeated all through the season so that the net fabrics may be protected from deterioration. However, a close observation would reveal that the strength of thread woven into the fishing net gradually declines with the lapse of time until reaching beyond a minimum of utility when the life of the net comes to an end. In this regard it should be reminded here that in case of synthetic fiber nets having gained prevalence, the threads presumably have not to be so strong as natural fiber threads, as the former is more durable than the latter. For that reason it is important for designing and operating a net to know the minimum strength of various net materials including both natural and synthetic fibers.

The present attempt is to study the process through which net fabrics wear out in the course of use and to determine the minimum strength of them workable for the trapping operation. The samples adopted in the experiment were natural fiber nets which had been used for the walls of the bag of traps at various localities.

Method : Some of preliminary information are the number of days for which the net had been submerged in the sea and the estimated remaining life of the net from which the samples were collected. After unknotting the nets, breaking strength of the threads was examined for each sample. The results are indicated in Table 2 together with the number of served days of the sample nets. Additional data such as the localities, the water temperatures, velocities of tidal current, and the maximum catch at a haul in each fishing are summarized in Table 1.

Discussion : Relationship between the number of serving days n of the net strength T (kg) of the thread is given in Fig. 1. From the diagram it is obvious that the decline of the thread strength is almost linear with an increase of the serving days. Therefore, if the thread strength is expressed as T_0 in case $n=0$,

$$T_n = T_0 - Kn \qquad \cdots\cdots (1)$$

Where K is the coefficient of decreasing breaking strength.

Values of K of the sample nets each from different fishing grounds are calculated as shown in Table 3. In case the Manila twine net treated with coal tar is continuously used for more than 40 days, the deterioration proceeds rapidly, and the value of K becomes very large.

In regard to the sample fabrics of the bags in various fishing grounds, the minimum strengths for utility have been calculated, as shown in Fig.1, from three factors : the strength of threads obtained from the fabrics of unserviceable nets : the estimated resmaining life of the materials of serviceable nets: the lines of decreasing strength presumed to follow as in Fig. 1.

1955年8月24日受理　東海区水産研究所業績B第214号（印刷費負担）

Now let us discuss here about the bag part of a trap net shown in Fig. 2 alone. When velocity of the current is v, force pressing on the fabric of the bag per unit length of float line may be expresssed as

$$R=K_1\frac{D}{L}\left(H+\frac{B}{2}\right)f(\theta)V^2 \quad\cdots\cdots (1)$$

where H : depth of water where the bag net is set,

B : the greatest width of the bag,

C : diameter of the thread with which the bag net in woven,

L : size of mesh,

θ : angle between the fabric and the direction of the current,

then, force affecting the thread, *i.e.*, the breaking strength of the thread, T, is represented by

$$T=K_2LR=K_1K_2D\left(H+\frac{B}{2}\right)f(\theta)V^2$$

or,

$$T=K_3D\left(H+\frac{B}{2}\right)f(\theta)V^2 \quad\cdots\cdots (2)$$

When the current flows against the bag, there likely occur surface waves, so that part of the force felt on the net may be regarded as the wave making resistance. Since all the nets examined were almost similar in shape, when linear dimensions of each one of two bags are λ and λ', and the current velocities corresponding to λ and λ', are V and V', the relationship between them are expressed, according to the law of comparison, as

$$\frac{\lambda}{\lambda'}=\frac{V^2}{V'^2}$$

Namely, $V^2=K_4\lambda$

Where $\lambda=H+\frac{B}{2}$

Therefore,

$$V^2=K_4\left(H+\frac{B}{2}\right) \quad\cdots\cdots (3)$$

In the bag net with linear dimension $H+\frac{B}{2}$ and the minimum strength of the thread T_u the relationship between the current velocity V_u and the strength T_u resulted from the force of V_u is deduced from (2) to the following

$$T_u=K_3D\left(H+\frac{B}{2}\right)f(\theta)V_u^2 \quad\cdots\cdots (4)$$

V_u in (4) is expressed by (3) as

$$V_u^2=K_4\left(H+\frac{B}{2}\right) \quad\cdots\cdots (5)$$

Therefore, by (4) and (5)

$$T_u=K_3K_4D\left(H+\frac{B}{2}\right)^2 f(\theta)$$

If $f(\theta)$ in each one of the nets is equal with the other, the above formula comes to

$$T_u=K_5D\left(H+\frac{B}{2}\right)^2 \quad\cdots\cdots (6)$$

Using the values of D, H, B. and T in each fishing ground as shown in Table 4, the relationship between T_u/D and $H+\frac{B}{2}$ is illustrated in Fig. 3, and may be expressed as

$$T_u/D=K\left(H+\frac{B}{2}\right)^2$$

Thus, the consistency of (6) seems to be acceptable. Express T_u in kilograms : D, H, and B in meters, then the value of K in (6) is obtained from the diagram in Fig.3 as

$K=1.11$. Consequently, the minimum strength for utility

$$T_u=1.11\,D\left(H+\frac{B}{2}\right)^2$$

The fishing grounds plotted with N, M_1 and M_2 (Fig. 3) have quantities of catch often amounting more than 100 metric tons in one haul. Area T has very fast currents, while the nets set at Z and H in enclosed bays have considerably weak currents. These facts are suggestive that safety degree of nets for fishing operation differs according to chracteristics of the fishing grounds where they are set.

試 験 の 目 的

網漁具に使われている網地は，使用するに従つて次第に抗張力を減少して行き，その抗張力がある限界を超えて低下したときに始めて網としての寿命を終る。即ち網地の寿命は網地を構成している網糸の抗張力が次第に低下して行き，網具としての使用可能抗張力の最低限界を割るまでの期間によつて定まることになる訳であるが，各種網漁具の網地の使用可能抗張力の最低限度がどこにあるかを知ることは，網具設計並びに使用の上から大切な問題であると思われる。

本研究は定置網に使われている網地の使用可能抗張力の最低限界が何処にあるかを見出すために行つたもので，その主目的とする処は網が受ける流水抵抗の大きさの推定，波浪による衝撃の限界の目安，最大漁獲量に対する網地の安全性の限界等を知ることを第一とした。また第二に最近目覚ましく進出して来た合成繊維漁網の特徴として，網糸の抗張力の低下が非常に緩慢なため，その初張力を必ずしも従来の植物繊維漁網と同程度におく必要はなく，これをどの程度に保持すれば最も合理且つ経済的に設計が出来るかを知る目安を得んとした。後者は定置漁業資本の重要部分を占める網地の価格の上に直接的に漁家経済に大きい影響を与えるものと考えられる。なお本研究の一部は文部省科学研究費によつたことを附記する。

本研究に際し，試料の提供並びに御協力を得た各漁場の関係者各位貴重な御教示を賜つた東京水産大学田内森三郎博士，原稿の校閲訂正をかたじけなくした東海区水産研究所源生一太郎所長の両氏に深甚の謝意を表する。

資料蒐集並びに試験方法・試験結果

各地の定置網漁場に於て，実際に使用した期間の判つている網地の一部をとり，且つ各漁場につき

1) 敷設漁場の水深及び網の大きさ，操業期間，主要漁獲物，一回乗網最多漁獲量
2) 操業期間中の漁場水温範囲，波浪の大小，潮流の強弱
3) 供試材料の抽出場所，網地を構成する糸の材料，太さ，網目の大きさ
4) 防腐染料の種類，染付方法，染替及び網地一回平均の平均浸水日数，網の手入れ管理方法
5) 供試材料の延浸漬日数及び現在の使用価値，今後使用可能見込日数

等の調査を行つた。調査対象とした漁場のこれらの大要を第1表に，供試材料の明細並びにその履歴を第2表に示す。

供試網地は之を解き，糸にして，糸長5尺の重量及び破断張力・切断伸度を測定した。

試料は主としてブリ定置網漁場に使用されるマニラトワイン網について集めた。また一つの網を同じ期間使用しても，網糸の使用場所によつてその抗張力の低下速度乃至使用可能の最低限界が異るものと思われるので，試料抽出はなるべく箱網の側 3～4 寸目附近とした。

抽出した網地はこれを解いて，一本の網糸としての破断張力を測定したが，一部は網地のまゝのそれをも測定して見た。安田[1]によれば，古い網地（マニラ・トワイン）は殆んどが脚から切れ，結節部からの切断が非常に少なかつたと報告されている。網糸5尺の重量を測定したのは，それが正しい目付を表わしているかどうかを確めるためであつた。

測定した供試材料の平均破断張力及びその上下両弦の値を第2表中に示す。

考 察

1. 網地の使用日数による網糸の抗張力の低下

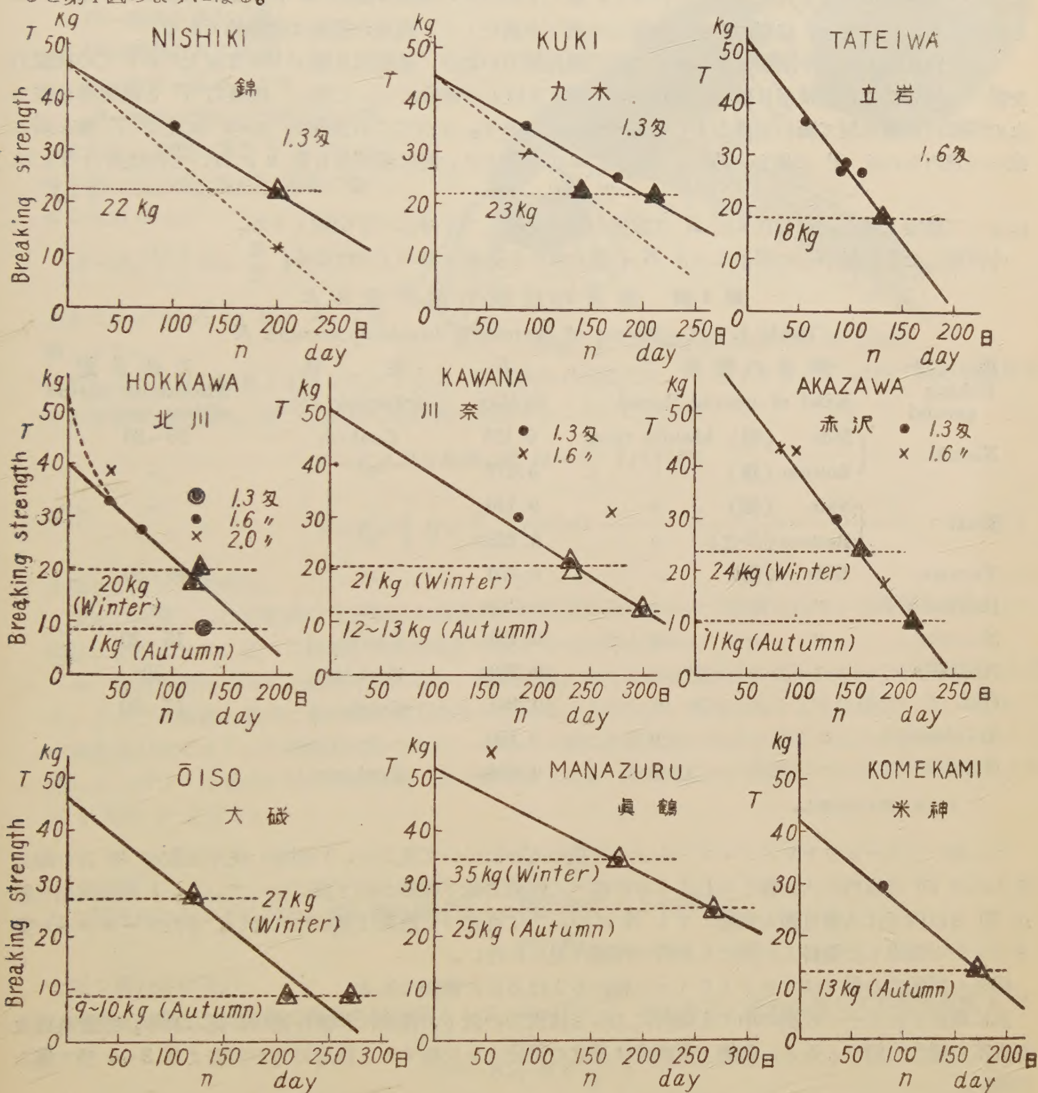
Table 1. Information of the fishing grounds and the nets where data were obtained.

第 1 表 試料を得た漁場と漁網の大要

Fishing ground 漁場名		Kind of Set net 網の種類	Depth of fishing ground (Fm.) 敷設水深	dimension of Bag* (Fm.) 箱網の大きさ	material of netting thread 網地材料	Fishing season (month) 敷設期間	Water temp. during the fishing season 漁期中の漁場水温	Current at the fishing ground 漁場潮流	Antiseptic dyes 染料	Alternative period of net (days) 入替期間
Nishiki	三重県錦一号	ブリ落網	30 間	76 間	manila マニラトワイン	11～5 月	14～20°C	Moderate	Coal-tar コールタール	25～30日
Kuki	三重県九木一号	〃	40	80	〃	11～5	14～20	Weak	〃	〃
Tateiwa	高知県立岩	〃	21	—	〃	11～8	15～27	Very strong	〃	40～60
Hokkawa	静岡県北川	〃	45	80	〃	11～5	14～20	Moderate	〃	40
〃	〃	秋網	22	45	〃	6～10		〃	〃	〃
Kawana	静岡県川奈	ブリ落網	45	95	〃	12～5	14～20	〃	Cutch カッチ+固定	20～25
〃	〃	秋網	28.5	60	〃	6～11		〃	〃	15～20
Akazawa	静岡県赤沢	ブリ落網	40	—	〃	12～5	14～20	〃	Coal-tar コールタール	30
〃	〃	秋網	31	45	〃	6～11		〃	〃	〃
Ōiso	神奈川県大磯	ブリ落網	45	—	〃	2～5	14～20	Moderate Strong	Cutch カッチ+固定	15～20
〃	〃	秋瓢網			〃	6～1	14～28	〃	〃	15
Manazuru	神奈川県真鶴沖網	ブリ落網	45		〃	11～5	14～20	〃	〃	20
〃	〃	秋網			〃	6～11	16～28	〃	〃	15
Komekami	神奈川県米神	ブリ落網	45	100	〃	12～5	14～20	〃	〃	20
〃	〃	秋網	35	55	〃	6～12	16～27	〃	〃	15
Ōsaki	和歌山県大崎	雑魚落網	20	45	Cotton 綿糸	3～11	12～27	Weak	Coal-tar コールタール	20
Hoda	千葉県保田	瓢網	30	80	〃	1～7	11～26	〃	Cutch カッチ	9～10
Katsuyama	千葉県勝山	〃	25	75	〃	1～7	〃	〃	〃	〃

* The number of this column show the length of lead line of bag at one side (See Fig. 2).

第2表により，各漁場につき試料網糸の抗張力の平均値 T をその網地の延使用日数 n について布置すると第1図のようになる。



第 1 図 網地の延使用日数 n と網糸の平均抗張力 T との関係
横軸に並行な点線は使用可能抗張力の最低限界を示す。

Fig. 1. Relation between the number of served days n, and the strength of thread T (kg). Broken line paralleled to the abscissa shows the minimum strength of the thread of net fabric for utility.

供試網糸の未使用状態のものを入手することが出来なかつたので $n=0$ に於いての T を測定によつて確めることは不可能であつたが，普通定置網に使われているマニラトワインの新しいものの抗張力は，その品質によつて相当な差異はあるが，大体において 1.3 匁のもので 53 kg 内外，1.6 匁のもので 65 kg 前後，2.0 匁のもので 85 kg 前後と見てよく，これをコールタール染するとその抗張力を 2 割前後減ずるものである。

よつて未使用状態，即ち $n=0$ においての網糸の抗張力をその太さに従いこのように推定してこれを第1

図に加えて布置し，抗張力と延使用日数との関係を見ると，多くの漁場からの試料では，両者の関係は大体において直線的であると見做すことが出来る。但し1回当りの使用日数が 40 日以上にも及ぶような一，二の漁場からの試料では，初期に於ての抗張力の低下が甚だしく，両者の関係は曲線的である。

しかし何れにしても今問題とする網糸の使用限界張力の如き，延使用日数が 100 日以上においての抗張力を論ずる場合には，延使用日数 n が数十或は 100 日以上の部分について考え，抗張力 T と延使用日数 n との関係は直線を以て表わし得るものとしてよいであろう。よつてこの直線が $n=0$ に於て T 軸を切る点から求められる T の値を T_0 とすると，n が充分大きい時は延使用日数 n においての抗張力 T_n は

$$T_n = T_0 - Kn \qquad (1)$$

によつて推定し得る。但しこゝに K は抗張力低下係数とでも呼ぶべき定数とする。

今試験した各漁場からの網糸につき K の値を求めると第3表のようになる。

第 3 表　網糸の抗張力低下係数 K

Table 3. Coefficient of decreasing breaking strength K

漁場 Fishing ground	網糸の種類 Kind of netting thread			K kg/day	染料 Antiseptic dyes	入替日数 Alternative period of bag net
Nishiki	Side	(側)	Manila twine	0.125	Coal-tar	25～30
	Bottom	(敷)	〃	0.177	〃	〃
Kuki	Side	(側)	〃	0.110	〃	〃
	Bottom	(戸立)	〃	0.155	〃	〃
Tateiwa	Side	(側)	〃	0.270	〃	40～50
Hokkawa	〃	〃	〃	0.210	〃	〃
Kawana	〃	〃	〃	0.150	Cutch	15～20
Akazawa	〃	〃	〃	0.250	Coal-tar	30*
Ōiso	〃	〃	〃	0.165	Cutch	15～20
Manazuru	〃	〃	〃	0.150	〃	〃
Ōsaki	〃	〃	Cotton	0.048	Coal-tar	〃

* 取上後の網干条件悪し。

この表によりマニラトワイン・コールタール染のものについて見ると，1 回宛の使用日数が 40 日を超えるものは 30 日以内に入れ替えられるものに較べて抗張力低下係数が約2倍になつている。1 回宛使用日数が 30 日以内では入替日数を短縮しても K については目立つた差異は認められない。またコールタール染とカッチを固定した染料との間にも別段の相違は見られない。

綿糸の抗張力の低下はマニラトワインに較べるとはるかに緩慢である。

次に構成された一つの網の中でも場所によつて抗張力の低下の割合に非常な違いが見られる。三重県錦及び九木の場合を例にとると，側網と敷網或は戸立の部分とを比較すると後者の方が前者より 3～4 割方傷みが速い。

2. 網糸の使用限界張力の推定

各漁場において網糸の使用限界抗張力をどれくらいにとつているかは数字的に明かにされていないので，これを次のようにして推定した。

即ち第1図及び第1式から，各漁場につき網糸の海中浸漬日数による抗張力の低下を予想し，供試網糸につき調査した漁場での見積りによる今後使用可能見込日数後においての抗張力を推定し，また一方その漁場に於て最早使用に堪えずとされた試料についてその抗張力を測定し，これら両者から考察してそれぞれの漁場において使用限界抗張力として採られている値を推定した。各漁場についてのその値はそれぞれ第1図中に記す通りである。

3. 落網漁場において使用限界とされている網糸の抗張力と網の大きさとの関係

便宜上箱網について考える。（第2図）

H＝箱網の沖側と地側との間の平均水深

B＝箱網の最大の幅

D＝網糸の太さ直径

L＝網目一目の大きさ

θ＝網地が流れの方向となす角

とすると，潮流の速さ V において浮子綱の単位長さ当りに箱網々地にかゝる力 R は

$$R=K_1\frac{D}{L}\left(H+\frac{B}{2}\right)f(\theta)V^2$$

と見て好いであろう。但し K_1 は常数とする。

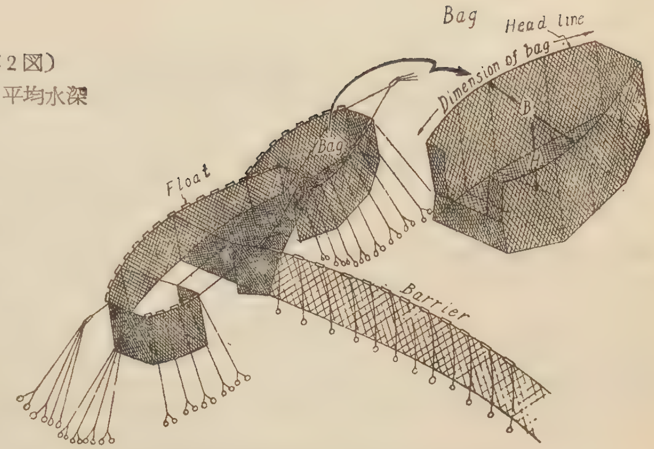


Fig. 2. Common trap net in Japan

然らばこの場合網糸1本当りにかゝる力，即ち網糸の抗張力を T とすると，T は浮子綱の単位長さ当りの目数に逆比例し，従つて網目の大きさに比例することになるから

$$T=K_2LR=K_1K_2D\left(H+\frac{B}{2}\right)f(\theta)V^2$$

或は

$$T=K_3D\left(H+\frac{B}{2}\right)f(\theta)V^2 \quad\cdots\cdots(2)$$

と表わすことが出来る。

調査の対象とした定置網の大多数即ち相模湾から高知県沿岸にかけて敷設されている落網は大体において相似に出来ており，従つて箱網もまた相似形をなすものと考え得る。

今、箱網の流れに対する抵抗を考えるに，箱網全体としてこれを流水中に置かれた一つの抵抗物体と見做す。またこの箱網の網糸に使用限界張力を生ぜしめるような大きい抵抗となるような場合には，箱網によつて表面波を生ずることが推察出来るから，この時の一部は造波抵抗であると考えることが出来るであろう。然らばこのような場合に対する相似則により線寸法 λ 及び λ' なる二つの箱網についての対等速度をそれぞれ v 及び v' とすると

$$\frac{\lambda}{\lambda'}=\frac{v^2}{v'^2}$$

なる関係があることになる。即ち網の線寸法 λ と相当速度 v との関係は

$$v^2=K_4\lambda$$

を以て表わされる。

今調査対象とした落網の箱網の線寸法として $\lambda=H+\frac{B}{2}$ をとると，それに対しての対等速度 v は

$$v^2=K_4\left(H+\frac{B}{2}\right) \quad\cdots\cdots(3)$$

なる関係式で表わされる。

線寸法 $H+\frac{B}{2}$ なる箱網の網糸の使用限界張力が T_u と採られているとすると，この T_u なる張力を生ぜしめる流速 V_u と T_u との関係は（2）式により

$$T_u=K_3D\left(H+\frac{B}{2}\right)f(\theta)V_u^2 \quad\cdots\cdots(4)$$

と表わされる。

今仮りにそれぞれの漁場においてその網糸にその使用限界張力としている張力 T_u を生ぜしめるような流速においてはその網成りは何れの漁場についても互いに相似であり，流れに対して相似な位置をとるものと考えると，（4）式の V_u は網の線寸法 $T+\frac{B}{2}$ に対しての対等流速に当る訳である。よつて（3）式により

$$V_u^2=K_4\left(H+\frac{B}{2}\right) \quad\cdots\cdots(5)$$

なる関係にある。
然らば（4）及び（5）式により

$$T_u=K_3K_4D\left(H+\frac{B}{2}\right)^2f(\theta)$$

然るに対等速度においては各網何れも流れに対して相似の関係位置をとるから $f(\theta)$ は何れの網についても等しい。よつて $f(\theta)$ を常数として $K_3K_4f(\theta)=K_5$ とおくと

$$T_u=K_5D\left(H+\frac{B}{2}\right)^2 \quad\cdots\cdots(6)$$

と表わし得ることになる。
調査された各漁場につき D，H，B 及び T_u の値を見ると第4表に示す通りである。

第 4 表　定置網の寸法と網糸の使用限界張力

Table 4　Dimension of trap nets and the minimum strength of the netting thread.

漁　場 Fishing ground	網の種別 Kind of net	網　糸 material of thread	網糸直径 D_m	平均敷設水深 H_m	箱網の最大幅 B_m	使用限界抗張力 T_u kg	備　考 Remarks
Nishiki	Winter	Manila twine	0.0022	45.0	68.4	22.0	moderate current
Kuki	〃	〃	0.0022	60.0	72.0	23.0	Weak current abundant catch
Tateiwa	〃	〃	0.0025	31.5	64.0	18.0	Very strong current
Hokkawa	〃	〃	0.0025	67.0	72.0	20.0	Moderate current Good catch
〃	Autumn	〃	0.0025	33.0	40.0	9.0	〃
Kawana	Winter	〃	0.0022	64.5	85.6	21.0	Weak cunent
〃	Autumn	〃	0.0022	42.8	54.0	12.5	〃
Akazawa	Winter	〃	0.0022	60.0	82.0	24.0	〃
〃	Autumn	〃	0.0022	46.5	42.0	11.0	〃
Ōiso	Winter	〃	0.0022	66.0	81.0	27.0	Strong current Good catch
〃	Autumn *1)	〃	0.0022	46.0	40.0	9.5	〃
Manazuru	Winter	〃	0.0022	65.0	90.0	35.0	Strong current abundant catch
〃	Autumn	〃	0.0022	57.0	58.0	25.0	〃
Komekami	Autumn	〃	0.0022	53.0	50.0	13.0	Strong current Good catch
Ōsaki	Summer	Cotton	0.0018	30.0	42.0	3.0	Very weak current Good catch
Hoda	Summer *1)	〃	0.00081	30.0	80.0	2.0 *2)	〃
Katsuyama	Summer *1)	〃	0.00081	30.0	76.0	2.0 *2)	〃

*1) 印はひさご網，　*2) は推定値

同表により T_u/D と $H+\frac{B}{2}$ との関係を図示すると第3図の如くであり，両者の関係は

$$T_u/D=K\left(H+\frac{B}{2}\right)^2 \qquad (6)$$

と表わし得て（6）式が成立することを示す。このことは箱網を全体として流水中に置かれたそれぞれ相似形をなす抵抗物体とみなし，これが造波抵抗を呈すると考えるならば，その網糸に使用限界張力としている所の T_u なる張力を生ぜしめる流速はその箱網の寸法 $H+\frac{B}{2}$ に対しての対等速度により，従つて何れの網も流れに対して相似なる形をとることを示している。

即ち，恐らくは経験上から割出されたことであろうが，何れの漁場においてもその許し得べき変形に於て

の網成りとしているものは相似であり，この変形を起こす潮流の速さにおいて網糸にかゝる張力の値を以てその網糸の使用限界抗張力としていることが窺われる。従つて規模の大きい網ほど使用限界張力を大きくとつており，安全を期していることがわかる。

第3図によつて（6）式の定数 K_5 を求めると，T_u を kg，D，H 及び B をm で表わした場合には $K_5=1.11$ となる。即ちブリ落網及び秋落網を通じて T_u は

$$T_u=1.11D\left(H+\frac{B}{2}\right)^2$$

なる式によつて使用可能の平均最低限界が表わされる。

第3図に於て Z は雑魚を対象にした夏落網，H は瓢網についての点であるが，これらの箱網もブリ落網，秋落網と相似形をなすものと見做して前記の取扱いを適用し得るものとすると，これらに於て使用限界張力としてとられている T_u の値は，落網との間には差異がなくて専ら漁場の特性により左右されるように見える。即ち瓢網も落網と同じに取扱つても好いと云える。

4. 漁場の特性と網糸の使用限界抗張力

調査した漁場を総合的に見ると前項の通りであるが，なお個々の漁場では，更にその網糸の使用限界張力を定めるには，その漁場の特性即ち潮流の強弱，一回当りの入網魚の量，漁場の水温等も考慮に入れて長年の経験により合理的な値がとられており，適時に網の入替，手入れ等が行われているようである。

即ち第3図に於て，N，M_1 及び M_2 は夫々三重県錦のブリ落網，神奈川県真鶴のブリ落網及び同秋落網を表わす点であるが，これらの漁場では一回当りの入網魚の量が他の漁場に較べて非常に多く（ブリの場合一回最高 2~3 万尾，5~7.5万貫），従つて安全度を高く見るため T_u を比較的大きくとつており，また T は高知県立岩漁場についての点であるが，こゝでは潮流が非常に急であり海が荒らく，且つ水温も他に較べて高いため，これまた T_u を大きくとつていることが推察出来る。

K 及び H_1 の点は夫々静岡県川奈及び北川のブリ落網を表わす点であるが，これらの漁場では一回当りの入網魚の量が他漁場に較べて比較的少く，潮流も神奈川県下の漁場に比してはるかに弱いため，T_u が比較的小さくても十分安全に操業出来るのであろう。

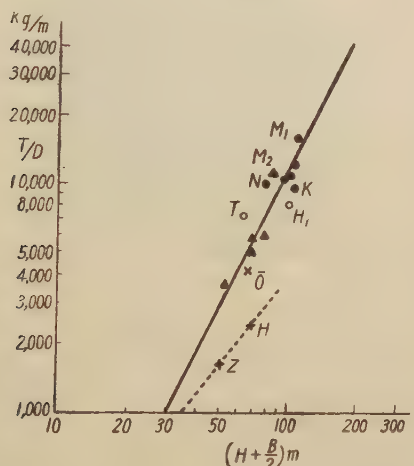


Fig. 3. Relation between T/D and $H+\frac{B}{2}$

○ ;	Winter trap net	$D=0.0025$ m
● ;	〃	$D=0.0022$
△ ;	Autumn trap net	$D=0.0025$
▲ ;	〃	$D=0.0022$
× ;	Summer trat net	$D=0.0018$
+ ;	"Hisago-ami" a kind of trap net	$D=0.00221$ $D=0.00081$

和歌山県大崎の夏落網（Z），千葉県保田の夏瓢網（H）は何れも内湾の潮流に非常に緩かな静隠な処に建てられており，こゝに調査した他の漁場とは比較にならない程の処であるが，試験の結果はその事実を好く表わしている。O の点は神奈川県大磯の瓢網であるが，この網は同県下の 他の漁場の落網とほゞ同等の T_u が見積られている。

5. 結節強度について

使用した網地の結節強度についても測定したが，その結果は綿糸網地につき次の様な興味ある知見を得た。

即ち綿糸網の細目のものをカッチで頻繁に染替えたものは，固定したカッチの厚い被膜が網糸及び結節の表面全体を堅く包み，そのため網地は網糸そのものゝ持つ強さよりも強くなり，且結節での抗張力の減少は認められず却って結節部の方が脚の部分よりも強い。このことは網糸に対する染料の効果及びその使用法ということについて或る示唆を与えるものと謂うべきである。

引用文献

1) 安田秀明：本誌，7（4），昭和 13 年 11 月

1950—1953 年金華山沖における プランクトン沈澱量の変動

丸 茂 隆 三
（中央気象台海洋課）

Fluctuation of the Settling Volume of Plankton off Kinkazan from 1950 to 1953.

Ryuzo Marumo

The net plankton was collected in the years 1950 to 1953 at stations on the C-line and at the Ocean Weather Station X (39°N, 153°E) east of Kinkazan. The settling volumes thus obtained showed maximum in the period from spring to summer and minimum in winter, accompanied by a secondary increase about in September and by a secondary decrease in the period from October to November. The settling volume is large in two areas, one near 144°E and the other near 150°E, where the Kuroshio water masses are situated in the C-line area. As to the mean volumes in various ranges of water temperatures, a successive decrease was found in the areas of 10—15°C, 15—20°C, 2—10°C and 20—26°C.

緒 言

丸茂[1] は先に 1950 -1953 年にわたる潮岬沖のプランクトン沈澱量の変動について報じた。これと並行して金華山沖の北方定点（X 点）及びその往復航（C 線）においても，中央気象台定点観測船によりプランクトン試料が得られたので，本報ではこれらの沈澱量の変化についてのべる。試料は 100 m の距離を表面までできるだけ鉛直に曳網して得られた。これをフォルマリン固定し，24 時間放置して沈澱量を読みとつた。観測点を第 1 図に，ネット型式を第 1 表に示した。

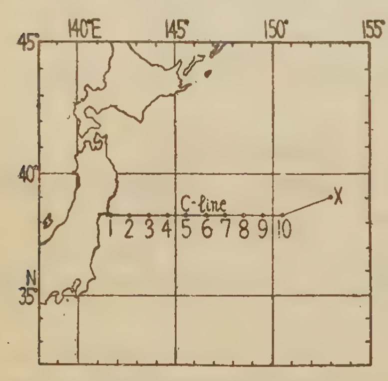


Fig. 1. Observational line and stations.

Table 1. Nesessary elements for the consideration of plankton data.

Area	Period	Number of samples	Net type
C-line	Mar. 1950—Dec. 1952	352	Kitahara's quantitative net[1]
Station X (39°N, 153°E)	Mar. 1950—Dec. 1952	335	
	Jan.—Nov. 1953	35	C-net[2]

(1) : 22.5 cm in mouth diameter, xx 13 of bolting silk.
(2) : Used in Japanese marine meteorological observatories, closing type without head cone, 51 cm in mouth diameter, GG 54 of bolting silk.

C 線及び X 点における沈澱量の季節変化

一般的傾向として，C 線においては春から夏にかけて，長期にわたる濃密部 (2—10 cc/m^3) が現われる

1955 年 4 月 21 日受理

（第2図）。その後，夏の終りから秋にかけていつたん減少するが（1—2 cc），10—11 月には再び濃密部（2—10 cc）が現われ，冬期低密部（2 cc 以下）がこれに続く。年によつて変動の幅には大小があるが，季節変化のこのような傾向は各年とも認められる。冬期の最低についてみれば，1950 年 12 月—1951 年 2 月は 0.5 cc 以下の部分は非常に少ないが，1951 年 12 月—1952 年 2 月には大部分が 0.5 cc 以下を示している。また 1950 年 9 月は，148—153°E 間に他の年に見られない 1 cc 以下の沖合低密部が存在する。

X 点も C 線と殆んど同型の季節変化を示す（第3図及び4図）。



Fig. 2. Distributions of the settling volume at stations on the C-line and at St. X.

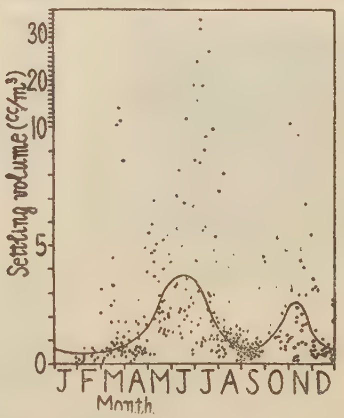


Fig. 3. Seasonal variation of the settling volume at St. X.

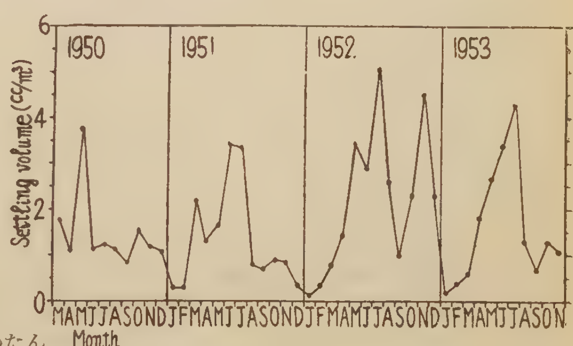


Fig. 4. Settling volume at St. X, from 1950 to 1953.

つまり，春から夏にかけ最も多く，9 月ごろいつたん減少し，10—11 月にやゝ増加し，その後冬期にむかい再び著るしく減少する。1952 年だけは他の年に較べ秋の山が非常に大きい。ネット型式，布地などの全く異っている 1953 年とその他の年とが同じ変化型を示し，また量的にも著るしい相違のないことは（1952 年を別とすれば）興味深い。なお X 点の月平均沈澱量を求める際に，10 cc 以上の 14 試料は除外した。後述の平均値についても，10 cc 以上の試料は除外する。その理由は，これらは多くの場合大型のクラゲ・サルパ・ドリオラムなどを多量に含むので，珪藻・橈脚類を主体とした沈澱量を考える場合，除外した方が意味のある平均値を与えると考えたからである。

C 線及び X 点では，多くの場合北原定量ネット（C ネットは勿論）試料の容積の主部は橈脚類でしめられてる。これは肉眼的観察からも容易に認められるが，丸茂その他[2] が示したように，X 点では沈澱量の

季節変化の型は橈脚類と完全に同一であるが，珪藻とは全く異つているということからも証拠づけられる。

黒潮水と親潮水中の沈澱量の比較

C 線各点の平均沈澱量を第2表に示す。各点毎に沈澱量によつて試料を区分し，その出現頻度（%）を第5図に示した。第2表及び第5図から，144°E 附近（St. C 3 及び C 4）と 150°E 附近（St. C 9 及び C 10）で沈澱量が最も大きく，X点で最も小さく，接岸点 St. C 1 がこれについで小さいことが分る。増沢[3]によれば，1948—1953 年の6カ年 C 線上の黒潮水塊は，平均的にみれば 144—145°E 及び 150°E に存在する。従つてこの2カ所は沈澱量の山の位置と完全に一致することになり，このことは大ざつぱに云つて，黒潮水塊がそれ以外の部分より沈澱量が多いということを示している。

Table 2. Mean settling volume at each station.

Station	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	X
Settl. vol. (cc/m³)	2.06	2.50	3.25	3.05	2.26	2.35	2.38	2.60	2.50	3.90	1.61

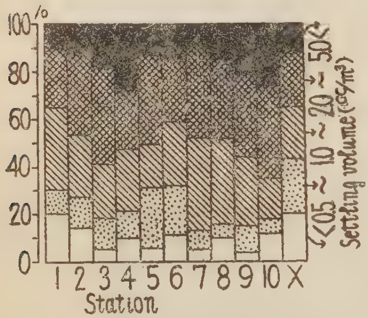


Fig. 5. Frequency distribution of the settling volume at each station.

これについてさらに詳しく検討するため，第3表のように各採集点の 25 m 層の水温により試料を4区分し，各群の平均沈澱量を求めた。増沢[3]によると，東北海区では 10°C 以上を黒潮水と見なすことができる。MARUMO[4] もまた冬期本州東方海域の珪藻について，暖水種・冷水種の分布は 10 C 線によつて最もよく区分されるとしている。このような意味から黒潮水と親潮水との境界を 10°C におけば，沈澱量は黒潮水中の 10—15°C で最も大きく，15 20°C がこれにつぎ，2—10C の親潮水中ではかなり小さく，20—26°C の高温黒潮水中で最も小さくなつている。ここで 2–10°C の水塊は 1—5 月 153°E 以西の沿岸部に分布し，20°C 以上の水塊は 8—10 月 153°E 以東及び 11—12 月 144°E 附近の小範囲に分布する。8—10 月に現われる高温黒潮水中で沈澱量が少ないのは，南方定点（29°N，135°E）においても明瞭に認められるように，黒潮水中でプランクトンの最も少い時期に当つているためであろう。10–20°C で最も多いのは，黒潮水が親潮水や沿岸水に接触し，プランクトン繁殖に好適な場が形成されたためであろう。しかし沈澱量分布図（第2図）と 25 m 層水温分布図を重ねてみても，普通にいわれているように潮境（等温線の密な部分）附近で沈澱量がとくに大きいというような傾向を見出すことはできなかつた。

Table. 3. Mean settling volumes in the regions of different water temperature at the 25-meter layer.

Range of water temperature (°C)	2—10	10–15	15–20	20—26
Number of samples	32	102	138	72
Mean settling volume (cc/m³)	2.47	3.64	2.85	1.96

今まで黒潮中で多く，親潮中で少ないという表現をしばしば用いたが，あくまで平均的な意味からであり，各水温範囲内で個々の試料は極めて大きい幅で変動している。それは，一がいに黒潮，親潮といつても，これらのもつ生物学的特質は，地理的にも季節的にも極めて複雑に変化するためであろう。

黒潮水が親潮水よりプランクトンが多いという例をさらに 2，3 示そう。下村[5]は冬春期東京湾—函館間の本州接岸部において，10～15°C 区域で表面プランクトン個体数が最も多いことを指摘している。また MARUMO[4] も冬期東京湾—釧路間の接岸部では，10—17°C 域（17°C 以上の水温は観測されなかつた）が 2–10°C 域より表面珪藻細胞数が著るしく豊富であることをのべている。さらに著者は，1954 年 3・5・8・11 月に東北海区で凌風丸により得られた試料からも，外洋性親潮水中では，しばしば珪藻が極めて少ないこと

を認めている。「親潮水が黒潮水よりプランクトンに富む」という一般的概念のあてはまらない場合が相当にあることをここで強調したい。

要　約

1. 沈澱量はX点，C線ともに同型の季節変化を示す。つまり，春から夏に最も多く，夏の終りから秋にかけていつたん減少し，10　11 月に再び増え，冬期に最も少なくなる。
2. 沈澱量は平均的にみれば，144°E 及び 150°E 附近で最も多い。この2カ所はC線上の黒潮水塊の位置に当る。平均沈澱量は 10　15°C 域が最も大きく，15—20°C，2—10°C，20—26°C 域の順に小さくなる。

文　献

1) 丸茂隆三：日水会誌，**21** (4)，(1955).
2) 丸茂隆三・鬼頭正隆・朝岡　治：日本海洋学会誌，**10** (4)，(1954).
3) 増沢譲太郎：中央気象台海洋報告，**3** (4)，(1955).
4) Marumo, R.: *Oceanogr. Mag.*, **6** (4), (1955).
5) 下村敏正：日水研報，3，(1953).

産卵総量の推定—I.
垂直曳による推定法及びその問題点

田中昌一
（東海区水産研究所）

Estimation of the Abundance of the Eggs of Fish such as Sardine—I. Method of Estimation by the Vertical Haul of Plankton Net

Syoiti TANAKA

1) A method to estimate the abundance of pelagic eggs is considered in reference to vertical haul of plankton net, from the stand point of sampling survey. The formulae for the estimation of the abundance of fish eggs and for the sampling variances of the estimates are shown in regard to the following two procedures of the sampling of observation points (stations and times) ; a) random sampling from all spawning grounds and spawning seasons (formulae (5) and (6)), b) random sampling from each stratum which is divided, for instance, by region and month (formulae (8) and (9)).

2) Some problems concerned in the method are briefly discussed. The random sampling of observation points essential for statistical estimation, is hardly possible in practice. Then, devising of another sampling procedure which satisfies the randomness to a certain extent and is available to be carried out on the open sea, is a pressing problem at the present. It is desirous to investigate the ecology of spawning of fish in order to obtain relevant informations, by which we could devise the procedure such as a cruising schedule.

It is necessary to estimate accurately the incubation time and the mortality rate of fish eggs, otherwise, some systematic errors may occur in the result and it can not be measured by the sampling variance.

Some studies from the physical and statistical points of view, to improve the techniques of vertical haul and the structure of plankton net and to estimate the error of vertical haul, are important.

I. まえがき

産卵量を推定することは，いろいろな意味で重要である。しかし，産卵場が空間的に広大なひろがりをもつているばかりでなく，時間的な変化（たえず産卵され，叉孵化しつつあること。海流によつて他の空間に輸送されること等）も加わつて，その推定を著しく困難にしている。

今までに産卵総量を推定した例としては，SETTE & AHLSTROM[7]の Pacific pilchard の場合，これと同じような考えにもとづく中井等[5]のマイワシの例がある。一方，山中，田中[11]は産卵量と卵分布量との間に

$$F(\xi,\tau)=\int_{A_t}\int_{-\infty}^{\tau} f(\xi-x,\tau-t)e^{-m(\tau-t)}S(x,t)dt\,dx \quad \cdots\cdots (1)$$

なる関係を考えている。* $F(\xi,\tau)$ を観測することによつて，この方程式を解いて産卵量 $S(x,t)$ を求めることができるが容易ではない。

1955 年 8 月 23 日受理（印刷費負担）東海区水産研究所業績 B 第 219 号

* x から $x+dx$ までの微小面積中で，t から $t+dt$ の間に $S(x,t)\,dtdx$ だけ産卵され，これ等の卵が τ なる時刻には $e^{-m(\tau-t)}$ だけ生残つており，叉 $f(\xi-x,\tau-t)$ だけ x から ξ に流されるものとすると，これ等をかけ合せて全産卵場 A_t 及び τ 以前のすべての時間について積分することによつて，(ξ,τ) における卵分布量 $F(\xi,\tau)$ が得られる。

今我々の目的を，$S(x,t)$ ではなく，これを全空間，全時間で積分した産卵総量 S を知ることであるとするならば，必ずしも（1）式を解かなくてもよい。より単純な考えにもとづいて，標本調査の立場から S を直接推定することができる。

これからいくつかの仮定のもとに導く S の推定式は，近似的に，中井等の用いた式に一致する。この推定式が S を推定するための唯一の式でないことは勿論であつて，これをもとにして，種々の調査設計に対応してそれぞれの推定式を得ることができる。問題は推定の公式よりはむしろそれ等の推定式すべてに通じて基礎になつているいくつかの仮定にある。二三の問題について若干の吟味を試みた。

この研究を行うにあたり，いろいろと御指導をいただいた当研究所資源数理科長栗田晋氏に心から御礼申しあげる。

II. 産卵総量の推定

卵の分布は空間と時間を組合せた4次元空間で考えなければならないが，もし観測方法としてプランクトンネットの垂直曳を行うものとし*，これによつて完全に円柱状の水を濾過することができるとすれば，卵の分布の上下についてはこれを無視し，地球の表面を2次元的にみることができる。

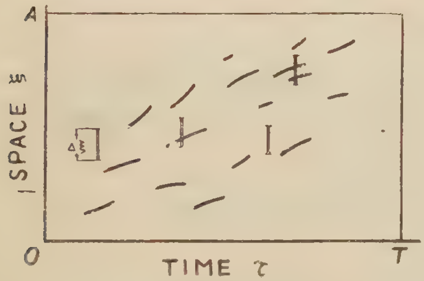


Fig. 1 Distribution of the eggs in space (sea surface) and time——$\xi-\tau$ plane. Short curved lines are the loci of the eggs which move on the $\xi-\tau$ plane, and vertical segments indicate the vertical hauls of plankton net with an opening of $\Delta\xi$. When the vertical segment and the locus of a egg intesect, the egg would be collected by the haul. OA and OT are the extents of the space and the time respectively in which the eggs are distributed.

図示する都合から空間を1次元であらわし，これを ξ とし，又時間を τ であらわして $\xi-\tau$ 平面上で考えると，卵の分布は Fig. 1 のようになるであろう。図中曲つた短い曲線は卵が $\xi-\tau$ 平面上を動いた軌跡をあらわしている。OA, OT 及びこれ等に平行な直線でかこまれた矩形の部分が卵の分布している全領域であつて，A 及び T でそれぞれ卵の分布する空間及び時間のひろがりをあらわす。垂直曳によつて円柱状の空間を濾過するということを Fig. 1 上で考えると，濾水面積を $\Delta\xi$ であらわし，又垂直曳を行うに要する時間が充分に短いとして，τ 軸に垂直で長さ $\Delta\xi$ なる線分を $\xi-\tau$ 平面上に置くことに相当する。採集される卵数とは $\xi-\tau$ 平面上で線分 $\Delta\xi$ が卵の軌跡と交る回数にほかならない。$\Delta\xi$ の中心を P であらわすと，$\Delta\xi$ がある卵 u の軌跡と交わるには，P が卵の軌跡の上下にそれぞれ $\Delta\xi/2$ の巾をつけた帯状の領域内におちればよい。この帯状領域の面積は，卵の存在する時間（産卵されてから孵化又は死ぬまでの時間）を d_u であらわすと，軌跡の形にかかわらず $d_u\Delta\xi$ となつている (Fig. 2)。

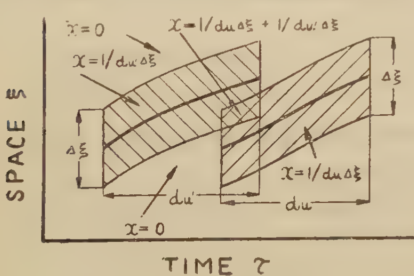


Fig. 2 Definition of the variable $x(\xi,\tau)$ on the $\xi-\tau$ plane. Heavy curved lines are the loci of the eggs. If the point P, the centre of the opening of net, falls into a shaded part attached to the locus of egg, u, which has the duration of d_u, the egg would be collected and $x=1/(d_u\Delta\xi)$ would be observed by the haul.

ここである変数 $x_u(\xi,\tau)$ を考え，これを次のように定義する。

$x_u(\xi,\tau)=1/d_u\Delta\xi$ （P が卵 u のまわりにつけた帯状領域中にある時)。

$x_u(\xi,\tau)=0$ （P が上記帯状領域外にある時)。

この様に定義すると，x 軸を $\xi-\tau$ 平面に垂直に立てた時，平面 x_u と $\xi-\tau$ 平面でかこまれる部分の体積は

$$x_u d_u\Delta\xi=\frac{d_u\Delta\xi}{d_u\Delta\xi}=1$$

* 現在水産研究所において都道府県に委託して全国的に行つているイワシ資源調査では一部をのぞき垂直曳を行つている。

となる。したがつて，この体積のすべての卵についての総和は産卵総量 S にほかならない。つまり，ある点 (ξ,τ) におけるすべての卵についての x_u の総和 $(\sum_u x_u)$ を $x(\xi,\tau)$ とすると，$x(\xi,\tau)$ と $\xi-\tau$ 平面でかこまれた部分の体積，即ち $x(\xi,\tau)$ の $\xi-\tau$ 平面上の卵の分布を考えている範囲全体についての積分が S となつている。

以上のように母集団を想定し，$\xi-\tau$ 平面上に M 個の点をばらまいてその点における x の値を観測すれば，産卵総量の推定値 S は

$$S'=\frac{AT}{M}\sum_{r=1}^{M}x_r' \quad\cdots\cdots(2)$$

で与えられる。ここで x_r' は r 回目の観測で得られた x の値であつて，この観測で n_r 個の卵が得られ，その個々の卵についての存在時間 d_u がわかつたとすると

$$x_r'=\sum_{u=1}^{n_r}\frac{1}{d_u\Delta\xi} \quad\cdots\cdots(3)$$

である。したがつて（2）式は

$$S'=\frac{AT}{\Delta\xi}\frac{1}{M}\sum_{r=1}^{M}\sum_{u=1}^{n_r}\frac{1}{d_u} \quad\cdots\cdots(4)$$

となる。1 回の観測で得られる卵はだいたい同じ存在時間 d_r をもつているとすると，（4）式は

$$S'=\frac{AT}{\Delta\xi}\frac{1}{M}\sum_{r=1}^{M}\frac{n_r}{d_r} \quad\cdots\cdots(5)$$

と簡単化することができる。

S' は S の不偏推定である。S' の分散は M 回の観測がおたがいに独立であるとすると

$$V(S')=\left(\frac{AT}{\Delta\xi M}\right)^2\sum_{r=1}^{M}V\left(\frac{n_r}{d_r}\right)$$

$V(n_r/d_r)$ は各観測が独立であるから r に無関係に一定で，しかも n/d の値の母集団全体における分散 $(\sigma^2=E[n/d-E(n/d)]^2)$ に等しい。故に

$$V(S')=\left(\frac{AT}{\Delta\xi}\right)^2\frac{\sigma^2}{M}。 \quad\cdots\cdots(6)$$

$\xi-\tau$ 平面上に立てられた体積を求めるという考えに立てば，この体積をいくつかに分割して，別々に各部分の体積を求め，その和をとるという方法も可能である。このようにして S の層別推定法が考えられる。

区間 OA，OT をそれぞれ長さ A_h，T_i $(h=1,2,\cdots\cdots R_\xi,\ i=1,2,\cdots\cdots R_\tau)$ の区間にわけ，おのおののわけ方にしたがつて ξ 軸，τ 軸に平行な直線で $\xi-\tau$ 平面を碁盤の目状に分割し，又 $\xi-\tau$ 平面上に立てられた体積 S もこれにしたがつてそれぞれ S_{hi} に分割するものとする。

$$S=\sum_h^{R_\xi}\sum_i^{R_\tau}S_{hi}$$

であり，各 S_{hi} については無層別で全体を推定した時と全く同様な推定が可能である。各層についてそれぞれ M_{hi} 回観測を行つたとすると，層別推定値は次の式で与えられる。

$$S'=\sum_{h=1}^{R_\xi}\sum_{i=1}^{R_\tau}S_{hi}'=\sum_{h=1}^{R_\xi}\sum_{i=1}^{R_\tau}\frac{A_hT_i}{\Delta\xi}\frac{1}{M_{hi}}\sum_{r=1}^{M_{hi}}\frac{n_r}{d_r}。 \quad\cdots\cdots(7)$$

同一層内での d_r の変動が少い時には

$$d_r=d_{hi}+\Delta_{hir}$$

とおいて

$$\sum_r^{M_{hi}}\frac{n_r}{d_r}=\frac{1}{d_{hi}}\sum_r^{M_{hi}}n_r\left(1-\frac{\Delta_{hir}}{d_{hi}}+O\left(\frac{\Delta_{hir}}{d_{hi}}\right)^2\right)$$

とあらわされる。ここで

$$d_{hi}=\sum_r^{M_{hi}}n_rd_r\Big/\sum_r^{M_{hi}}n_r$$

である時には

$$\sum_{r}^{M_{hi}} n_r \Delta_{hir}=0$$

となるので

$$\sum_{r}^{M_{hi}} \frac{n_r}{d_r}=\frac{1}{d_{hi}}\sum_{r}^{M_{hi}} n_r \left(1+O\left(\frac{\Delta_{hir}}{d_{hi}}\right)^2\right)。$$

Δ_{hir}/d_{hi} の2次以上の項を省略すると

$$S' \fallingdotseq \sum_{h=1}^{R_\xi}\sum_{i=1}^{R_\tau} \frac{A_h T_i}{d_{hi}\Delta\xi} \frac{1}{M_{hi}} \sum_{r=1}^{M_{hi}} n_r, \quad \cdots\cdots (8)$$

但し $$d_{hi}=\sum_r n_r d_r/\sum_r n_r$$

を得る。この式は中井等の用いた式と同じものである。

層別推定における S' の分散は

$$V(S')=\sum_{h}^{R_\xi}\sum_{i}^{R_\tau} V(S_{hi}')=\sum_{h}^{R_\xi}\sum_{i}^{R_\tau}\left(\frac{A_h T_i}{\Delta\xi}\right)^2 \frac{1}{M_{hi}}\sigma_{hi}^2 \quad \cdots\cdots (9)$$

σ_{hi}^2 は hi 層内での n/d の分散である。

分散式中の σ^2 或は σ_{hi}^2 は標本値から推定される。たとえば σ_{hi}^2 の不偏推定値は

$$S_{hi}^2=\frac{1}{M_{hi}-1}\sum_{r=1}^{M_{hi}}\left(\frac{n_r}{d_r}-\frac{1}{M_{hi}}\sum_{r=1}^{M_{hi}}\frac{n_r}{d_r}\right)^2$$

$$=\frac{1}{M_{hi}-1}\left[\sum_{r=1}^{M_{hi}}\left(\frac{n_r}{d_r}\right)^2-\frac{1}{M_{hi}}\left(\sum_{r=1}^{M_{hi}}\frac{n_r}{d_r}\right)^2\right] \quad \cdots\cdots (10)$$

となる。ここで $1/d_r=1/[d_{hi}(1+\Delta_{hir}/d_{hi})]$ を展開して Δ_{hir}/d_{hi} の2次以上の項を省略すると

$$S_{hi}^2 \fallingdotseq \frac{1}{d_{hi}^2}\frac{1}{M_{hi}-1}\left(\sum_{r=1}^{M_{hi}} n_r^2-\frac{1}{M_{hi}}\left(\sum_{r=1}^{M_{hi}} n_r\right)^2-\frac{2}{d_{hi}}\sum_{r=1}^{M_{hi}} n_r^2\Delta_{hir}\right) \quad \cdots\cdots (11)$$

(　) 内の第3項は一般には大きくないであろうから

$$S_{hi}^2 \fallingdotseq \frac{1}{d_{hi}^2}\frac{1}{M_{hi}-1}\left(\sum_{r=1}^{M_{hi}} n_r^2-\frac{1}{M_{hi}}\left(\sum_{r=1}^{M_{hi}} n_r\right)^2\right) \quad \cdots\cdots (11')$$

としてもさしつかえなかろう。

Ⅲ. いくつかの問題点

産卵総量推定値の信頼性については SETTE & AHLSTROM が詳細に論じている。ここでは，これ等の意見を参照しつつ若干の考察を進め，問題点を提示したい。

1) 産卵調査定線の問題

産卵調査の定線は，普通，それまでの経験から卵が多く分布していると考えられる海域及び時期をねらつて，調査船運航の都合と合せて適当に引かれる。したがつて，定線の引き方，調査実施の日程はかなり有意的なものである。又，観測は数日間にわたつて次々と場所を移動しつつ続けられるため，一つの点の観測時点と次の定点における観測時点とは $\xi-\tau$ 平面上での独立な2つの観測とはみなしがたく，一種の系統抽出となつている。

一方前節で導いた推定法は観測時点がすべて $\xi-\tau$ 平面からの独立な random sample であることを前提としている。$\xi-\tau$ 平面からの独立な random sampling が容易に実現できるならば，当然定点，観測日時のえらび方を random になるようにして産卵調査を設計すべきである。しかし，現実には船の運航の面から，任意の定点，日時をえらぶということはおそらく不可能であろう。この推定の立場と実際の立場の矛盾を解決することが，産卵調査方法を改善するための緊急の課題である。

もし卵の分布自身が random である場合（細分された各層の中だけでよい）には，観測時点の決定は船

の運航の面のみで決定することができる。しかし，卵の分布は，今までに得られた資料からも明らかなように，細分された層内だけで考えてもけつして一様ではない。せまい海域のその又一部に濃密な卵の分布がみられることはごく普通のことである。産卵直後と思われる卵は極度の集中分布を示すが，これが時間とともに拡散して，より一様な分布へと変化してゆく。このようにごく小範囲をとつても不均質な分布をしているので，有意的に決定された観測時点を random sample とみなし得るという保障は全くない。

現実に実行し得る確率化の範囲内で確率的抽出法を設計することができるならば，この抽出法に対応した推定法を考案することは可能である*。しかし，実行可能の確率化の範囲はかなり制限されたものであるから確率的抽出を行うには，卵の分布自身のもつている性質を充分に利用することが必要であろう。産卵，卵の分布等に関する生態の調査研究の重要性もここにある。

Sette & Ahlstrom は定点のえらび方による誤差を interpolation の誤差として論じている。もし定点が random sample であるならば，これは標本誤差であつて，その大きさを見積ることができるし，卵の分布の性質がわかれば，この誤差を少くするように計画を設計することもできる。

2) 卵の存在時間 d_u の推定

採集された個々の卵についての d_u は産卵量推定の基礎となる観測値である。d_u の観測誤差はみつもられない誤差として産卵調査の精度に大きな影響をもつ。しかるに，我々は直接的に d_u を知る事は不可能であり，周囲の条件から推定し得るにすぎない。d_u は，平均的には，卵の孵化時間及び途中での減耗の程度に支配される。孵化時間は主として温度によつて決定され，水温と孵化時間の関係は，ある魚種について，よいくつかの実験，調査によつて示されている[1)3)4)]。途中での減耗としては悪環境による死滅，親魚その他による食害等があろうが，その数量的関係は明らかでない。ただ，採集卵の stage 別の組成から全体の減耗を推定するという試みがなされている[5)6)]。

一定の温度 θ にたもたれた卵の孵化時間 b は平均 b_θ 分散 σ_b^2 をもつて $f(b)$ なる分布をするものとし，又途中での減耗係数 m が発生の stage によらず一定であるとすると，産卵されてからの時間 t とともに卵の減つてゆくようすは

$$e^{-mt}\int_t^\infty f(b)db$$

で与えられ，平均存在時間は

$$d_{\theta,m}=\int_0^\infty e^{-mt}\int_t^\infty f(b)db\,dt, \quad \cdots\cdots (12)$$

存在時間の分散は

$$\sigma_d^2=2\int_0^\infty te^{-mt}\int f(b)db\,dt-d_{\theta,m}^2 \quad \cdots\cdots (13)$$

となる。σ_b^2 が 0 の時，即ち温度が与えられると b が函数的に決定される場合には

$$d_{\theta,m}=\int_0^{b_\theta}e^{-mt}dt=\frac{1}{m}(1-e^{-mb_\theta}) \quad \cdots\cdots (14)$$

$$\sigma_d^2=2\int_0^{b_\theta}te^{-mt}dt-d_{\theta,m}^2$$

$$=\frac{2}{m^2}\left\{1-(mb_\theta+1)e^{-mb_\theta}\right\}-d_{\theta,m}^2,$$

b_θ から $d_{\theta,m}$ を求めるための係数は

---

* 漁獲物全体の中から標本魚体をいきなり random sampling することはできない。抽出の段階を船→トロ箱→魚体というようにいくつにもわけて，各段階での抽出法を確率化することによつて，全体としての魚体の確率的抽出が可能になる。そして，このような多段抽出法のための推定法は容易にもとめられる。これと同様なことが産卵調査についてもいえる。

$$k=\frac{d_{\theta,m}}{b_\theta}=\frac{1}{mb_\theta}(1-e^{-mb_\theta})$$

となる。k 及び d の変動係数 C_d はともに (mb_θ) の値だけで決定される。Table 1 には種々の (mb_θ) の値について k 及び C_d の値を示してある。

m、b_θ の値がわかっていれば Table 1 を用いて $k \cdot b_\theta$ として $d_{\theta,m}$ を計算し，これを平均存在時間 d_r として（5）式，或は（7）式によって産卵総量を推定することができる*。b_θ は水温から推定される。たとえばマイワシについては小林[2]が水温 20°C で 24 時間 40 分で孵化したことを報告しており，村上，早野[3]は 14.5°C で 74～82 時間と推定している。中井[4]は一はらの卵を人工受精させていろいろの温度について孵化させ，温度と孵化時間の関係をしらべている。一方 AHLSTROM[2]は pilchardについて，産卵時刻及び発生 stage から温度と孵化直前までの時間の関係を求めている。AHLSTROM の結果では，stage XI（孵化直前）に達するまでの時間は，対数をとつた時，温度に対して直線回帰を示し，個々の点は回帰直線のまわりにだいたい ±0.07（対数で，真数になおすと約 ±20 %）の巾をもつて分布している。AHLSTROM はこの点のちらばりの原因をいろいろあげているが，我々の場合問題になるのはそれ等のうちで，個体差によるもの，ある地点の代表水温と実際に卵の分布していた場所の水温の差によるもの，採集時の水温とその時までに経過してきた水温の差によるものの 3 つであろう。観測された水温から孵化時間を推定する場合には以上の外の原因は考えなくてもよいから，点のばらつきは AHLSTROM の得た結果よりさらに小さくなつていると考えられる。変動係数でいつて 10% をこえることはないであろう。したがつて AHLSTROM の方法を利用するならば** 卵の採集（調査地点の抽出ではない）が random であるかぎり，観測された水温を用いてかなり正確に b_θ を推定することができると思われる。

Table 1. Values of e^{-mb_θ}, k and C_d for various mb_θ. m; mortality coefficient of eggs. b_θ; incubation time. e^{-mb_θ}; rate of survived eggs at the time of hatching. k; rate of d_θ to b_θ, where d_θ is mean duration from spawning to death or hatching under the effect of mortality. C_d; coefficient of variation of d_θ.

mb_θ	e^{-mb_θ}	k	C_d
0.0	1.000	1.000	0.000
0.1	0.905	0.952	0.183
0.2	0.819	0.906	0.257
0.35	0.705	0.844	0.341
0.5	0.607	0.787	0.407
0.7	0.497	0.719	0.479
0.9	0.407	0.659	0.540
1.2	0.301	0.582	0.618
1.6	0.202	0.500	0.701
2.3	0.100	0.391	0.808

減耗係数 m は個々の卵について考えることはできない。ある海区，ある時期について平均的意味において存在する。いいかえるならば，特定の海区時期における個々の卵の死ぬ確率に関係している。もしその海区，時期内において m が一定で，かつ卵の採集が random に行われているならば，平均としての意味において m を用いて個々の卵の存在時間を推定してさしつかえないであろう。SETTE & AHLSTROM は減耗の影響は他の要因による誤差にくらべると無視し得るとのべている。しかしこれは，卵を各 stage 別に推定したために mb_θ に相当する量が小さくなつた結果であつて，すべての卵を用いる場合には減耗の影響も無視し得ないであろう。現在までの所，m の値について満足すべき結果はほとんど発表されておらず，さらに海区別，時期別又水温別*** に正しく m を推定することは多くの困難をともなうであろう。しかし，d_r

* Table 1 で (mb_θ) が大きくなるにしたがつて C_d が大きくなること，即ち θ が一定であつても d_u の変動が大きくなることは，一回の観測によつて得られる卵の個々の d_u がかなり変動し，したがつて (5) 式で用いた近似が悪くなり，かたよりのはいるおそれのあることを示している。

** AHLSTROM の関係式は観測水温と孵化時間の関係として与えられるので，正しい水温と観測された水温が異なつていたとしても，それは回帰直線からのばらつきを増すだけで問題はない。中井の方法は正しい水温と孵化時間の関係を与えるので，観測された水温が正しい水温とちがつている時はその誤差が問題となる。勿論 AHLSTROM の回帰直線の数値は個々の条件のもとで求めなければならない。

*** 卵の減耗が時間の軸に固定された要因で起る時は，孵化時間の長短と m の値は無関係であるが，発生の段階に結びついたものであるならば，孵化時間の長短により孵化までの減耗の割合は変らないが，m が変ると考えられる。これ等の組合さつた場合には状況は複雑である。

の見積りちがいは直接結果にかたよりを与える点で重要であり，今後の一そうの研究が望まれる。

3) 垂直曳の誤差

プランクトンネットによる採集の誤差に関しては，WINSOR & WALFORD[9]，WINSOR & CLARKE[10] によつて統計的に吟味されている。SILLIMAN[8] 及び SETTE & AHLSTROM[7] は同様な考えで pilchard の卵について論議している。これ等は，いずれもプランクトンや卵の採集量を通じての考察であつて，水中におけるネットの物理的性質からの吟味は少いようである。

垂直曳の誤差はネットが正しく断面積 $\Delta\xi$ の円柱状の水を濾過したかどうかということにかゝつている*。誤差の原因の一つは，$\Delta\xi$ がつねに一定であつたかということである。$\Delta\xi$ はネットの口面積よりかなりせまいものであり，さらに WINSOR & CLARKE によれば必ずしも口面積に比例しないもののようである。別の実験によつて正しく求めなければならない。しかもネットの古さによつて影響をうけ**，その時のプランクトン採集量によつても左右される。さらに重要な点は，下層からひきあげられるにしたがつてネットの網目がふさがれ，次第に $\Delta\xi$ が小さくなるであろうことである。卵は一般にごく上層に濃密に分布しているとみられるが，下層に多量のプランクトンが浮游している時には，上層での濾過面積ははじめの $\Delta\xi$ よりはるかに小さくなつている可能性がある。今一つの誤差は，ネットが正しく垂直に引上げられないことによる。ネットをおろすワイヤーの長さは正しく一定に保つても，風や海流によつて流されて，曳く角度が傾いた時には，ネットの達する深さはワイヤーの長さより浅くなり，しかも濾過する水柱の長さはワイヤーの長さより長くなる。SILLIMAN や SETTE & AHLSTROM もみとめているように，濾水計を用いてもほとんどこの状態は改善されない。物理的な面からの観測器具，技術の改善の要がある。

従来，統計的に観測誤差を吟味するには，同一地点，時刻における何回かの繰返し間の差をもとにしている。勿論この差のある部分は観測誤差であろうが，他の部分は，微小な地点，時刻の差による当然の差である。微小な空間，時間の範囲内における海洋条件の一様性，その中での卵の分布の任意性を仮定するならば微小空間，時間内での観測値は，誤差がなければ，Poisson 分布をすると考えられる。したがつて，卵の密度（期待される採集卵数）の高い所では，微小な地点，時刻の差による必然的な差（標本誤差）は変動係数であらわすとあまり高くないとみてよい*** が，卵の密度が低い時にはかなり高くなるので，繰返し間の差の中の大きな部分は当然の差であつて，観測誤差ではない。Poisson 分布を仮定できない時には，観測誤差と地点，時刻間の差が交絡しているので分離することは困難である。

観測誤差がある時は推定値の誤差は標本誤差だけよりも大きくなるが，観測値とその誤差が独立で，誤差の期待値が 0 であるならば，推定値はやはり不偏であり，その分散公式中の母分散の値は，誤差を含んだ観測値そのものによつて正しく推定される。これに対して，観測誤差が観測値と独立でなく，しかも一定の方向性をもつている時には，かたよりがはいる。卵採集量の場合，WINSOR & WALFORD や SILLIMAN によれば，観測値と繰返し間の差が比例関係にあるので，上記の都合のよい方の状態にはない。観測誤差を小さくすることが重要である。

IV. 要　　約

1) 垂直曳による卵採集の資料を用いて，産卵総量を推定する方法を標本調査の立場から考え，推定公式及び推定値の分散公式を得た。公式は観測時点が卵の分布する全空間，時間からの random sample である

---

* プランクトンの場合は，それ自身の游泳力による逃避も考えられるが，卵の場合は濾過水柱の形にのみよると考えてよかろう。WINSOR & WALFORD は濾過する水量の変動によつて観測誤差が生ずると仮定して観測卵数とその変動の間の直線関係を導いている。しかし，卵の垂直分布を考えると，水量のみでは誤差はあらわせないであろう。

** 文献 12) 120 頁參照。

*** Poisson 分布の場合の変動係数は，平均を m とすると $1/\sqrt{m}$ である。$m=100$ の時には 1/10 であるが，$m=10$ 程度では 0.32 とかなり高くなる。WINSOR & WALFORD の導いた式 $\sigma_{e1}^2=m+K^2m^2$ で考えるならば，K^2 の大小（誤差の大小）及び m の大小によつて全体の分散 σ_{e1}^2 中で誤差による部分の比率がかわる。

場合及び空間，時間を階層にわけ，層別に random sampling を行つた場合について示した。

2) 推定方法に関する二三の問題点について吟味した。現実に行われる産卵調査定線は有意的なもので，random sample ではない。したがつて，従来の資料を機械的に公式にあてはめても正しい結果は得られない。調査時点の抽出法を確率化するために，産卵の生態，卵の分布様式についての研究が必要である。推定の基礎となる観測値，即ち個々の卵の存在時間を正しく見積るために，卵の減耗の程度，水温と孵化時間の関係についてさらに研究をすることが必要である。垂直曳の技術，ネットの構造等，採集方法の誤差及びその改善についての物理的，統計的面からの研究が重要である。

V. 文　　献

1) E. H. Ahlstrom : "Influence of temperature on the rate of development of pilchard eggs in nature", *Spec. Sci. Rep. Fish.* **15**, 132−167, (1943).

2) 小林久雄 : "真鰯卵人工孵化の研究", 海洋の科学, **4** (7), 33−38, (1944).

3) 村上子郎, 早野孝教 : "昭和 27 年鰮資源協同研究経過報告", 西海区水産研究所, (1955).

4) 中井甚二郎 : 日本水産学会年会講演, (1950).

5) —— その他 : "昭和 24〜26 年鰮資源協同研究経過報告", 東海区水産研究所, (1955).

6) O. E. Sette : "Biology of the Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) of North America. Part I. Early life history", *Bull. Fish. Wild. Serv.*, U. S. Dept. Inter., **50**, 149〜237, (1943).

7) ——, and E. H. Ahlstrom : "Estimations of abundance of the eggs of the Pacific pilchard (*Sardinops caerulea*) off southern California during 1940 and 1941", *Jour. Mar. Res.*, **7**, 511〜542, (1948).

8) R. P. Silliman "A study of variability in plankton tow-net catches of Pacific pilchard (*Sardinops caerulea*) eggs", *Jour. Mar. Res.*, **6**, 74〜83, (1946).

9) C. P. Winsor and L. A. Walford : "Sampling variations in the use of plankton nets", *Jour. Cons. Int. Explor. Mer*, **11**, 190〜204, (1936).

10) —— and G. L. Clarke : "A statistical study of variation in the catch of plankton nets", *Jour. Mar. Res.*, **3**, 1〜34, (1940).

11) 山中一郎, 田中昌一 : "産卵調査に関する一つの検討" いわし資源調査担当官会議資料, **5**, 日本海区水産研究所, 20〜25, (1953).

12) 横田滝雄 : "日向灘・豊後水道のイワシ類の研究" 南海区水産研究所報告, **2**, (1953).

産卵総量の推定—II.
九州西方海面におけるマイワシ産卵量の推定

田　中　昌　一
（東海区水産研究所）

Estimation of the Abundance of the Eggs of Fish such as Sardine—II.
Abundance of the Eggs of the Japanese Sardine in the Western Area off Kyusyu in 1952

Syoiti TANAKA

The method proposed in the previous paper[12] is applied to the data obtained from the survey of the Japanese sardine, and the total number of the eggs spawned in the western area off Kyusyu in 1952 is estimated. The spawning ground and the spawning season are divided into the strata by the regions (Fig. 1) and by the months respectively, and the estimation is performed for each stratum. In order to determine the incubation time from the water temperature at the station, AHLSTROM's formula for the Pacific pilchard is slightly modified (Fig. 2). There is not a datum available to determine the mortality rate of the eggs and the rate of filtration of plankton net, then it is assumed that there is no mortality during the egg-period and the filtered area is equal to that of the opening of the net (approximately 0.16 m^2).

Total number of the eggs spawned is estimated to be 49×10^{12} and its coefficient of the variation is about 17 percent (Table 3). However, when it is assumed that the ratio of d_θ (mean duration from spawning to death or hatching) to b_θ (the incubation time) is 0.7 and the rate of filtration of the net is 0.7, the number of the eggs increses to 100×10^{12} or double the former.

All of above computations are carried out by the approximate formulae for the sake of simplicity, and the degree of approximation is examined about the four examples (Table 4). It is recognized to be accurate enough for practical purpose.

There is a linear relation between the mean number of eggs per haul and the standard deviation of the number of eggs for each stratum. Mean coefficient of variation is approximately 1.6 (Fig.3).

I. ま え が き

著者は前報[12]で，若干の仮定に基づいて，産卵総量を推定する方法を示し，又その問題点をあきらかにした。本報告の目的は，前報で得た方法を従来の産卵調査によつて得られた資料に適用して，数値例を示すとともに，種々の問題点を具体的に示すことにある。したがつて，ここで得られる推定値はあくまで数値例であるが，将来産卵調査方法が改善され，より正しい結果の得られるようになるまでは，条件つきでうけ入れなければならない数値であろう。推定法の適用にあたつては，なるべく仮定を満足させ得るようにデータを配列（海区の層別等）することが必要である。ここで示す方法は一つの例にすぎず，これをもつて最上とするものではない。

II. 用いた資料

計算に用いた資料は，イワシ資源委託調査中の産卵調査によつて得られたもので[6,7]，年度は，発表された最新の資料を用いるという意味で 1952 年をとり，魚種はマイワシに限つた。

マイワシの産卵はほとんど全国の沿岸で行われるが，近年の主な産卵場は九州西岸及び能登半島を中心とした日本海沿岸で，太平洋岸はほとんど問題にならない。したがつて西海区水産研究所（長崎）[7]，日本海区

1955 年 8 月 23 日受理（印刷費負担）東海区水産研究所業績 B 第 220 号

水産研究所（新潟）[6] 関係の資料だけで充分であろう。これ等の資料によると，日本海沿岸では島根県の沖ではほとんど卵が採集されておらず，又能登半島を中心とした海域は定線が複雑で，海区の区分が困難なため、島根以東を省略し、九州西方及び北方海域のみについて計算を行うこととした。卵の分布する全域を含めることによつて，移動の影響をのぞくという意味からは，一部の海域のみを対象とすることは正しくないのであるが，海域がある程度ひろければ，その影響は小さいものとみてよかろう。

本来層別は母分散を小さくして推定の精度を向上させるために行うのであるが，これから用いる資料では別の意味でも層別を行う必要がある。調査定点は卵の多いと考えられる海域に多くなるように配置されている。これをそのまゝこみにして計算すると、著しく過大推定となるおそれがある。点の密な海域と点の疎な海域とは別々に推定しなければならない。海域の層別はこの2つの観点から行われた。

本来ならば，海域を層別した上で各層内から定点を random に決定するのであるから，海域及び層別は確定したものである。しかし，適当に引かれた定線から逆に海域をきめ，層別を行うとすれば，対象とする海域をどの範囲までひろげるか，どの線で海域を層別するかが問題となる。これは統計的推定の立場からはあり得べからざるものであるが，すでに得られたデータを利用するという立場からはやむを得ないことでありそのために推定値に主観的かたより（対象海域をひろくとればとるほど推定値は高くなる）のはいることもやむを得ない。これ等のことを考えながら Fig. 1 に示すような海区を定めた。ここでは対象海域をひろげすぎることをさけるために定点のまわりのかなりせまい範囲のみに限つた。したがつて，重要と思われる海域でも観測点のまったくない部分ができるので，これ等については別の方法を考えなければならない。

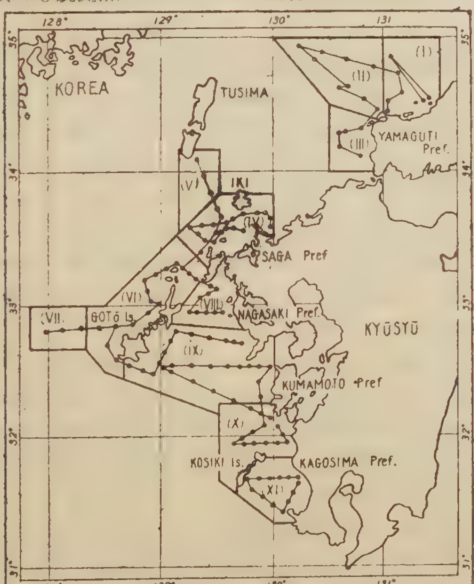


Fig. 1. Chart showing the regions for stratification and the stations of observation. Roman numerals in the chart are the numbers of the regions.

あらかじめ定められた定点に合せて対象海域や海域の層別を考えるときには SETTE & AHLSTROM[9] の用いた定点を中心として海域を亀甲形に区別する方法はかなり客観的でよい方法であろう。しかし，定点が碁盤目状に配列されているときはよいが，複雑にさくそうしている定点について行うことは必ずしも適当でない。又 SETTE & AHLSTROM の方法では各層に標本が一つしかないことになるので実績精度を見積ることができない。

Fig.1 に示した海区の面積は，海図上の面積から計算した。即ち海区の中心緯度 φ を 10 分の単位で求め，これと標準縮尺の緯度 φ_0 によつて，プラニメーターで求めた海図上の面積 a を $a\times(\sec\varphi_0/\sec\varphi)^2$ として修正の上標準の縮尺で拡大した。これ等の数値を Table 1 に示す。

時間についての層別は，調査が毎月1回ほとんど同じ定線によつて行われているので，月別を用いることとした。1回の航海に要した日数はだいたい10日以内である。調査を行つた日は月の中から random にえらばれた日ではなく，任意の日に出発して1航海をおわつて帰港するまでであるから，出発の日は random にえらばれたとしても，それに続く数日は系統的にえらばれることになる。このことは，同一月内で日によつて卵分布量に大きな差のある時には，推定値の分散として見積られるよりはるかに大きな誤差を生ずることになる*。各層内の時間は各月の日数に応じて時間ではかつた。

---

* 系統抽出の場合，正しい分散公式にはある海区内での日間の卵量の変動に関する項がはいつてくる。もし同じデータを型式的に任意抽出の時の分散公式にあてはめると，日間の変動の如何によつてより大きな値がでたり小さくでたりする。

Table 1. Area of region. Area of each region (see Fig. 1) is calculated from the area in chart adjusting the latitude by $(\sec 35°/\sec\varphi)^2$ and dividing by reduced scale. Scale of the chart used here is 1/1,200,000 at 35° N.L..

Region	Area in chart (cm^2)	North latitude φ° at the centre of region	$\left(\frac{\sec 35°}{\sec\varphi°}\right)^2$	Area of region (km^3)
(Ⅰ)	20.1	34°40′	1.008	2920
(Ⅱ)	28.3	34°50′	1.004	4090
(Ⅲ)	12.9	34°10′	1.021	1900
(Ⅳ)	18.9	33°40′	1.033	2810
(Ⅴ)	10.5	34°00′	1.024	1550
(Ⅵ)	32.0	33°00′	1.048	4830
(Ⅶ)	11.9	32°50′	1.053	1800
(Ⅷ)	12.1	33°00′	1.048	1830
(Ⅸ)	45.1	32°30′	1.060	6880
(Ⅹ)	21.6	32°00′	1.072	3330
(Ⅺ)	15.6	31°40′	1.080	2430

各定点における観測値の中には，マイワシ卵の採集数*及び表面，10 m，25 m，50 m，100 m，150 m，及び底における水温がある。ネットをおろす水深は 150 m 又は海底であるが，どの層の水温をもつてその定点の代表水温とするかが問題である。Sette[8] は大西洋のサバについてしらべた結果，時刻により又卵の stage により若干の差はあるようであるが，ほとんど 10 m 以浅に分布していたと報じている。Silliman[10] は pilchard の卵についてしらべた結果，50 m 以深に分布していることはまれで，20 m 以浅に特に多く分布していることを示している。又 Ahlstrom[1] は水温と孵化時間の関係をしらべる際に，Silliman の結果を参照して，10 m 層及び 20 m 層の水温の平均をもつてその地点の代表水温としている。一方，日本産マイワシ卵について発表されたデータは少いが村上，早野[3] は 50 m 及び 110 m 層からの垂直曳を比較した結果，110 m 層の方が明らかに採集卵数が多かつたことから 50 m 以深にもかなりの卵が分布していると結論し，その理由として複雑な地形の影響を考えている。しかし，50 m 以浅の方が多いことはたしかなようである。日本とアメリカでは状況の差が当然考えられるわけであるが，ここでは Ahlstrom にならつて 10 m 層及び 25 m 層の平均水温を用いることとした。一般に表層から 25 m 層までの水温の差はあまり大きくない。

水温と孵化時間の関係としては中井の式[4]，Ahlstrom の式[1] がある。中井の式はマイワシについての式であるが実験室におけるデータによつている。一方 Ahlstrom の式はアメリカの pilchard についてではあるが，実際の海洋からの sample にもとずいている。アメリカの pilchard と日本のマイワシでは条件がかなりちがうであろうが，前報でも論じたように実際の観測によつて得られた水温と孵化日数の関係を与えるという意味ですぐれているので，Ahlstrom の式をそのまゝ用いた。将来は当然日本のマイワシについて Ahlstrom と同様の関係式を求め，これによつて計算を行うべきである**。

Ahlstrom の式は 10 m 層と 20 m 層の平均水温と Stage Ⅺ（孵化直前）になるまでの時間の関係を与えており，孵化までの時間は，Stage Ⅺ になるまでの時間に，温度の高い部分で 2～3 時間，低温になるにしたがつて比例的により多くの時間を加えたものになるとのべている。ここでは Ahlstrom の与えた直線を水温 17°C の所で 2 時間分上方に平行移動させた式，すなわち

$$\log b_\theta = 2.72479 - 0.05860\theta \quad \cdots\cdots(1)$$

をもつて水温と孵化時間の関係式とした。(1) 式を図示すると Fig. 2 のようになる***。

卵の減耗についてはまだ充分あきらかではない。中井等[5] によればだいたい孵化するまでに半分くらいに

* 採集方法の詳細については文献 13) 6 ページ参照。

** 村上，早野[3] は実際の採集卵にもとづいて，14.5°C で 74～82 時間という数値を与えている。この値は Ahlstrom の式を改めた式（(1) 式）の Curve をおゝつている。(Fig. 2 参照)

*** Ahlstrom の式は水温 13～17°C の範囲であてはめられている。これより高温に対してはこの関係の単なる外挿によつた。水温 20°C で行つた小林[2] のマイワシ卵の実験結果はだいたいよくこの関係式と一致している。

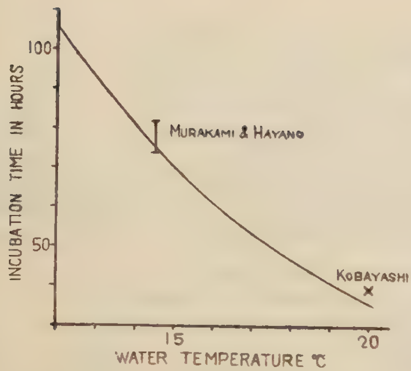


Fig. 2. Relation between water termperature and incubation time. Curved line ; modified AHLSTROM's formula $\log b_\theta=2.72479-0.05860\theta$. KOBAYASHI; reference 2). MURAKAMI & HAYANO ; reference 3).

へるもののようである。この場合には平均存在時間 $d_{\theta,m}$ と孵化時間の比 k は 0.7 程度となる。

濾水面積はネットの口径面積と濾水率から計算される。ネットの口径 $2R$ は 45 cm であるから，口の面積は km^2 の単位であらわして $1.590\times10^{-7}\,km^2$ である。これに濾水率 η を掛けたものが濾水面積となる。濾水率 η については残念ながら利用できるデータがない。

k,η の値は各層とも一定であるとすると，計算の最後にかかつてくるだけであるから，この値を修正することは容易である。ここでは仮に $k=1.0,\ \eta=1.0$ として計算することとした。

Ⅲ. 産卵総量の計算

卵量の推定及び分散の推定はすべて近似計算* によつた。用いた式** を列記すると次の通りである。

$$S'=\frac{1}{k\cdot\eta\cdot\pi R^2}\sum_h\sum_i\frac{A_hT_i}{b_{\bar\theta}}\frac{1}{M_{hi}}\sum_r n_r \qquad (2)$$

$$V(S')=\frac{1}{(k\cdot\eta\cdot\pi R^2)^2}\sum_h\sum_i\left(\frac{A_hT_i}{b_{\bar\theta}}\right)^2\frac{1}{M_{hi}}s'^2_{hi} \qquad (3)$$

$$s'^2_{hi}=\frac{1}{M_{hi}-1}\left\{\sum_r n_r^2-\frac{1}{M_{hi}}\left(\sum_r n_r\right)^2\right\} \qquad (4)$$

但し，

$$\log b_{\bar\theta}=2.72479-0.05869\,\bar\theta$$

$$\bar\theta=\sum_r n_r\theta_r\Big/\sum_r n_r$$

各層別の $A_h,\ T_i,\ M_{hi},\ b_{\bar\theta},\ \sum_r n_r/M_{hi}$ 及び s'_{hi} の値を一覧にして Table 2 に示す。

計算の結果は $k=1.0,\ \eta=1.0$ として産卵総量は 48.93 兆，その変動係数は 16.9 % となる。層別の推定値を Table 3 に示す。ただし，実際の層内での産卵量は流入流出の影響によつて若干ことなつていると考えられる。この推定値は正しい k 及び η の値がわかつた時には $(k\cdot\eta)$ でわることによつて容易に補正される。もし $k=0.7$ とし，又 $\eta=0.7$ とすると $k\cdot\eta=0.5$, 推定値はだいたい 100 兆程度になる。このことからも k,η を正しく推定することの重要さがわかる。

この推定値は多分過少推定であろう。福岡県沖から対馬にかけての広大な海域の産卵量が全くふくまれていない。五島の外海はさらに沖合にわたつて卵が分布しているとみられる。山口県の北西及び西部海面では 3 月の観測がないが，この時期は隣接海区の状態から判断するとかなりの産卵があるものと考えられる。$k=1.0,\eta=1.0$ の場合で 50 兆を，$k=0.7,\ \eta=0.7$ とすると 100 兆をかなり上まわることはほとんど疑いなかろう。

Ⅳ. 近以式の近以度

産卵総量及びその分散は，すべて近以式 ((2), (3) 及び (4))によつて計算した。これ等の近以式は (2) 式では

$$\frac{1}{M_{hi}}\sum_r\frac{n_r}{d_r}=\frac{1}{M_{hi}}\sum_r\frac{n_r}{kb_\theta}\fallingdotseq\frac{1}{k\bar b_\theta}\frac{1}{M_{hi}}\sum_r n_r=\frac{n}{k\bar b_\theta} \qquad (5)$$

たゞし，

$$\bar b_\theta=\sum_r n_rb_\theta\Big/\sum_r n_r$$

なる関係を利用しており，さらに $\bar b_\theta$ は

$$\log\bar b_\theta\fallingdotseq\log b_{\bar\theta}=2.72479-0.05860\bar\theta \qquad (6)$$

* 近以度については後述。

** それぞれ前報の (8) (9) 及び (11′) に相当する。

たゞし，　　　$\bar{\theta}=\sum_r n_r\theta/\sum_r n_r$

として計算した。又 (4) 式では

$$\left\{\sum_r n_r^2-\frac{1}{M_{hi}}\left(\sum_r n_r\right)^2-2\,\frac{\sum n_r^2(b_\theta-b_{\bar\theta})}{b_{\bar\theta}}\right\}\doteqdot\sum_r n_r^2-\frac{1}{M_{hi}}\left(\sum_r n_r\right)^2 \quad\cdots\cdots\cdots\cdots(7)$$

とおいてある。これ等の式の近似の程度は，それぞれ厳密に求めた値と近似値を比較することによつて見当づけられる。Table 4 には 4つの階層を例として，これ等の値を対比してある。ここに示した以外の階層については，その差はこれと同程度或はそれ以下と考えられる。近似の程度は実用上充分といつてよかろう。

Table 2. Various data by region and by month. A_h ; area of the region. T_i ; time of month. M ; number of observations. $\bar{n}$; mean number of eggs per haul. s' ; estimated standard deviation of number of eggs. b_θ ; mean incubation time in hours.

Region	A_h km² (Month)	T_i hours / Item	January	February	March	April	May
			744	696	744	720	744
(I)	2920	M	4	4	3	4	4
		$\bar{n}$	0.0	2.50	25.33	7.75	1.75
		s'		4.4	28.3	8.4	1.7
		$b_{\bar\theta}$		83	81	86	65
(II)	4090	M	7	9	0	9	8
		$\bar{n}$	0.0	0.44		8.44	4.38
		s'		0.73		17.6	11.6
		$b_{\bar\theta}$		79		81	64
(III)	1900	M	5	5	0	5	0
		$\bar{n}$	0.0	24.6		6.60	
		s'		33.7		4.5	
		$b_{\bar\theta}$		76		83	
(IV)	2810	M	20	17	17	17	
		$\bar{n}$	1.95	0.41	2.41	1.00	
		s'	4.8	1.1	5.3	2.0	
		$b_{\bar\theta}$	57	72	79	74	
(V)	1550	M	3	0	0	0	
		$\bar{n}$	0.0				
		s'					
		$b_{\bar\theta}$					
(VI)	4830	M	15	16	14	16	
		$\bar{n}$	0.13	9.25	3.93	0.0	
		s'	0.35	10.1	5.6		
		$b_{\bar\theta}$	64	70	71		
(VII)	1800	M	3	0	2	0	
		$\bar{n}$	0.0		5.00		
		s'			2.8		
		$b_{\bar\theta}$			63		
(VIII)	1830	M	7	9	9	9	
		$\bar{n}$	0.0	0.56	0.0	0.0	
		s'		1.3			
		$b_{\bar\theta}$		75			
(IX)	6880	M	27	27	27	26	
		$\bar{n}$	0.37	30.33	6.2	0.0	
		s'	0.49	56.4	11.1		
		$b_{\bar\theta}$	55	58	63		
(X)	3330	M	12	13	14	14	
		$\bar{n}$	0.0	29.62	9.00	0.0	
		s'		59.2	9.9		
		$b_{\bar\theta}$		57	62		
(XI)	2430	M	13	13	13	13	
		$\bar{n}$	0.0	0.23	4.85	0.0	
		s'		0.83	4.9		
		$b_{\bar\theta}$		40	53		

Table 3. Estimated abundance of eggs of the Japanese sardine by region and by month. Note ; The actual number of eggs spawned in each stratum may be somewhat different from the figures in the table because of its flowing in and out the regions by the currents. (Unit : 10^{10})

Region \ Month	January	February	March	April	May	Total
(Ⅰ)	0	38	427	119	37	622
(Ⅱ)	0	10	–	193	131	334
(Ⅲ)	0	269	–	68	–	338
(Ⅳ)	45	7	40	17	0	109
(Ⅴ)	0	–	–	–	–	0
(Ⅵ)	5	279	125	0	0	409
(Ⅶ)	0	–	67	–	–	67
(Ⅷ)	0	6	0	0	0	6
(Ⅸ)	22	1575	318	0	0	1915
(Ⅹ)	0	757	226	0	0	984
(Ⅺ)	0	6	104	0	0	110
Total	71	2949	1307	398	168	4893
					Coefficient of variation	0.169

Table 4. Comparison between two values which are calculated a) by approximate formula and b) exact formula. See formulae (5), (6) and (7) on page 393, 394.

Item \ Stratum	(Ⅳ) January	(Ⅸ) February	(Ⅵ) March	(Ⅱ) April
$\bar{\theta}=\Sigma n_r\theta/\Sigma n_r$ (°C)	16.55	16.39	14.89	13.95
a) $b_{\bar{\theta}}$ (hours)	56.88	58.12	71.16	80.78
b) $\bar{b}_{\theta}=\Sigma n_r b_{\theta}/\Sigma n_r$ (hours)	57.00	58.39	71.36	80.53
a) $\bar{n}/b_{\bar{\theta}}$	0.0342	0.5195	0.0551	0.1049
b) $(\Sigma n_r/b_{\theta})/M$	0.0345	0.5216	0.0554	0.1050
a) $(M-1)s'^2=\Sigma n_r^2-(\Sigma n_r)^2/M$	438.95	82674	406.93	2472.2
b) $(M-1)s'^2-2\Sigma n_r^2(b_{\theta}-b_{\bar{\theta}})/b_{\bar{\theta}}$	474.87	85756	394.83	2508.8

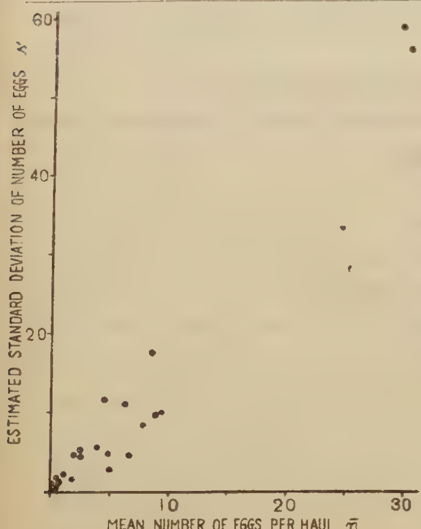


Fig. 3. Regression diagram of estimated standard deviation, s', on the mean number of eggs per haul $\bar{n}$. Mean coefficient of variaton is approximately 1.6.

Ⅴ．層別平均採集卵数と標準偏差

Table 2 を見ると，平均採集卵数の多い層は推定された標準偏差も多くなつている。これを図にあらわすと Fig. 3 のようになる。変動係数は平均してだいたい 1.6 くらいである。Winsor & Walford[14] や Siliman[11] も平均卵数と標準偏差が直線関係を示すことをのべているが，これは同一地点における double haul の場合である。ここで得られたのは，海区，時期を異にする層間での直線関係であつて，前2者の double haul の場合と意味はちがつている。この直線関係は，卵の分布の様子が各海区，時期を通じて相以であることを示しているのであろうか。卵の分布構造の面からの研究が必要である。

Ⅵ．総　　括

前報で得た産卵総量の推定式によつて，九州西方海域における 1952 年春のマイワシ産卵量を推定した。採集卵数，水温はイワシ資源調査資料によつた。定線に合せて海域を層別し，又

月別と合せて階層とした。孵化時間は，調査地点の 10 m 及び25 m 層の水温の平均によつて Ahlstrom の式を若干改めた式を用いて推定した。途中での減耗、ネットの濾水率は不明であるので，一応減耗はないものとし，濾水率は 1.0 とした。推定卵量は 49 兆，その変動係数は 17 %とでた。もし孵化までに半分に減耗するものとし，また濾水率を 0.7 とおくと，推定卵量は 2 倍の 100 兆程度となる。

計算はすべて近似式によつたが，4つの例について厳密な計算値と対比した結果，近似の程度は充分であるとみられる。

階層別の平均採集卵量と標準偏差は直線関係にあり，平均の変動係数はだいたい 1.6 である。

VII. 文　　献

1) E.H. Ahlstrom : "Inflence of temperature on the rate of development of pilchard eggs in nature", *Spec. Sci. Rep. Fish.*, **15**, 132—167, (1943).

2) 小林久雄："真鰯卵人工孵化の研究", 海洋の科学, **4** (7), 33—38, (1944).

3) 村上子郎, 早野孝教："昭和 27 年鰮資源協同研究経過報告", 西海区水産研究所, (1955).

4) 中井甚二郎：日水会年会講演, (1950).

5) ——, その他："昭和 24—26 年鰮資源協同研究経過報告", 東海区水産研究所, (1955).

6) 日本海区水産研究所：日本海区鰮資源調査資料, 昭和 27 年, B 集, (1954).

7) 西海区水産研究所：西海区鰮資源調査資料, 昭和 27 年, B 集, (1953).

8) O. E. Sette : "Biology of the Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) of North America. Part I. Early life history", ***Bull. Fish Wild. Serv.***, U. S. Dept. Inter., **50**. 149—237, (1943).

9) —— —— and E. H. Ahlstrom : "Estimation of abundance of the eggs of the Pacific pilchard (*Sardinops caerulea*) off southern Carifornia during 1940 and 1941", ***Jour. Mar. Res.***, **7**, 511—542, (1948).

10) R. P. Silliman : "Thermal and diurnal changes in the vertical distribution of eggs and larvae of the pilchard (*Sardinops caerulea*)", ***Jour. Mar. Res.***, **5**, 118—130, (1943).

11) ———— : "A study of variability in plankton tow-net catches of Pacific pilchard (*Sardinops caeulea*) eggs", ***Jour. Mar. Res.***, **6**, 74—83, (1946).

12) 田中昌一："産卵総量の推定—I. 垂直曳による推定法及びその問題点", 本誌, **21**, 382—389, (1955).

13) 東海区水産研究所：東海・東北海区鰮資源調査資料, 昭和 27 年, B 集, (1954).

14) C. P. Winsor and L. A. Walford : "Sampling variations in the use of plankton nets", ***Jour. Cons. Int. Explor. Mer***, **11**, 190—204, (1936).

On the Manufacture of Canned Crab from *Paralithodes camtschaticus* (TILESIUS)*—I. Velocity of Bacterial Decomposition of the Meat of *Paralithodes camtchaticus*

Eiichi TANIKAWA and Minoru AKIBA
(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

The authors have previously reported in detail their studies on several problems in the course of manufacture of canned crab from *Erimacrus isenbeckii*[1]. Here, the authors will discuss some problems in the case of *Paralithodes camtschaticus*. It is well known that the muscle tissue of *Paralithodes camtschaticus* is very fine and decomposable. When unfresh meat of *Paralithodes camtschaticus* is packed, the quality of the canned food is inferior without exception.

The authors have determined the velocity of bacterial decomposition of the meat of *Paralithodes camtschaticus* in order to compare with that of *Erimacrus isenbeckii*, when the meat is stored under various conditions.

Sample and Experimental method

Paralithodes camtschaticus caught off Usujiri, Kayabe district, Hokkaido, on April 8, 1954 was brought to the laboratory (the elapsed time was 9~12 hrs. after the catching). The catch was divided into 3 groups. After removing the crust, the shoulder meat and first leg meat were cut off in the first group and crushed homogeneously in a Waring Blendor. The crushed meat was divided furthermore into two parts. One of them was aerobically stored at 31° ± 1°C. and the other one was stored at 12° ± 1°C. The crab of the second group was also aerobically stored without any treatment, that is, with the crust, at 31° ± 1°C. and 12° ± 1°C., respectively. The crab of the last group was boiled with the crust in boiling water for 18 min. and cooled in cold 3% NaCl solution for 18 min. After the cooling, the shoulder and leg meats were taken off from the crust and were divided into two parts and stored aerobically at 31° ± 1°C. and 12° ± 1°C., respectively. The samples of those groups and parts were estimated for the pH value and the amounts of volatile basic nitrogen (V.B-N) and amino acid nitrogen (A.A-N). They were further observed organoleptically. The pH value was estimated by glass electrode pH meter. The amounts of V.B-N and A.A-N were measured by the same methods as in the case of *Erimacrus isenbeckii*[1].

Received March 22, 1955.

* This study is the second part of "Studies on the Manufacture of Canned Crab".

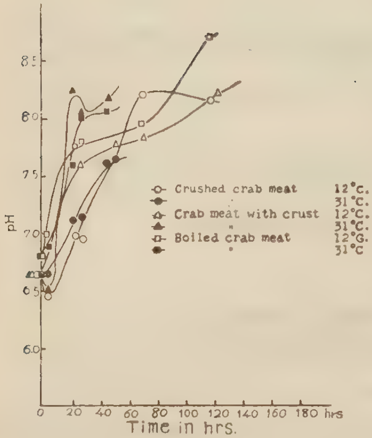


Fig. 1. Variations in the pH value

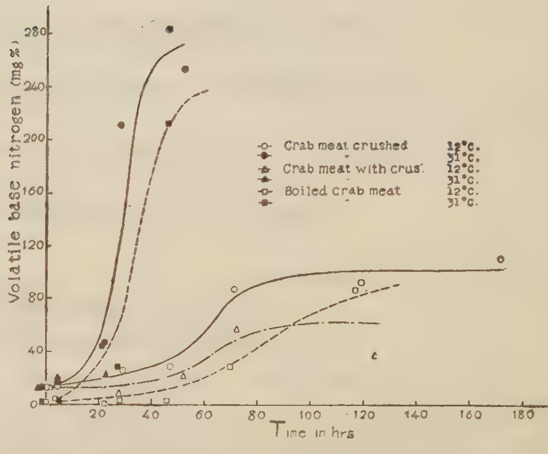


Fig. 2. Variations in the amounts of volatile base nitrogen (V.B-N) (mg. %)

Experimental result

The experimental results obtained are shown in Fig. 1~Fig. 3.

As seen in Fig. 1, pH value increased with the lapse of time, and the higher the storing temperature is, the more the increase, but after a definite period, the increase became small. When the pH value of the sample becomes above 7, the meat is observed to have abnormal odor and to be unfresh. As seen in Fig. 2, remarkable difference in the amounts of V.B-N between samples stored at 12°C. and 31°C. was observed. The meat stored at 12°C. showed indications of spoilage after 50~60 hrs., and that at 31°C. after 10~20 hrs. The rapidity of the occurrence of the decomposition was raw and crushed meat, raw meat with the crust and the boiled meat in order. As seen in Fig. 3, the variation of the amounts of A.A-N was irregular as in the case of *Erimacrus isenbeckii* meat[1].

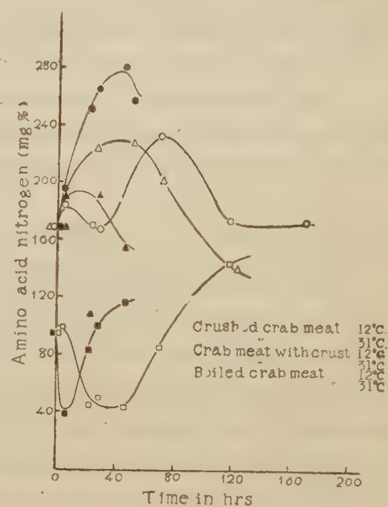


Fig. 3. Variations in the amount of amino acid nitrogen (A.A-N)(mg. %)

Therefore it is difficult to determine the freshness of the crab meat by estimating the amount of A.A-N.

The estimation of the amount of V.B-N is considered to be the best way to determine the freshness of the crab meat.

Discussion

From the increase in the amount of V.B-N shown in Fig. 2, the velocity con-

stant of the bacterial decomposition was calculated after KIMATA[2] and YAMAMURA[3], using the equation (1) of monomolecular reaction.

$$\log y/A-y=Kt-C \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

In equation (1), "y" is the increase in V.B-N, "A" is the maximum amount of V.B-N produced, "t" is time from the starting point until the estimation of the amount of V.B-N (hrs.), and "K" is V.B-N producing velocity constant. "C" is a constant.

By applying equation (1) the relation between the values of "$\log y/A-y$" and time "t" calculated from each curve shown in Fig. 2 was ascertained to be manifested in each case by a straight line as shown in Fig. 4.

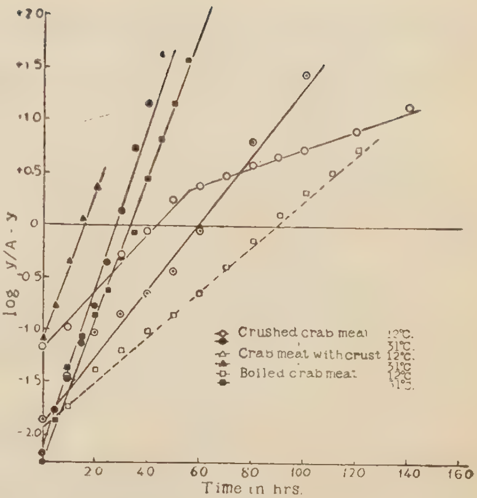


Fig. 4. Relation between the values of "$\log y/A-y$" and "t"

By measuring the inclination of the line, the value of "K" is determined as shown in the first and second column of Table 1.

Table 1. Relation between the values of "$1/T$" and "$\log K$"

(t) Temp. °C.		12°C.	31°C.	22°C.
(T) 〃 °K.		235°K.	304°K.	295°K.
$1/T$		0.003508	0.003289	0.003389
Crushed crab meat	$K\times10^3$	32.6	77.6	$Q_{10}=1.6$
	$\log K\times10^3$	1.5132	1.8899	$A=7751$
Crab meat with the crust	$K\times10^3$	39	73.7	$Q_{10}=1.55$
	$\log K\times10^3$	1.5191	1.8675	$A=7332$
Boiled crab meat	$K\times10^3$	21.8	69.8	$Q_{10}=1.87$
	$\log K\times10^3$	1.3385	1.8439	$A=10428$

Next, by applying equation (3) which was derived from ARRHENIUS' equation (2) the relations between the reciprocal of the absolute temperature of each storing temperature, "$1/T$", and the value of "$\log K$" are shown as a, b, c curves of Fig. 5[4]. Here, a is crushed crab meat, b is crab meat with the crust, and c is boiled crab meat.

Then the temperature constant "A" was calculated from equation (3).

The value of the temperature coefficient "Q_{10}" was calculated from equation (4). These values "A" and "Q_{10}" are shown in the third column of Table 1.

$$Ke^{\frac{A}{R}\cdot\frac{1}{T}}=\text{const.} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

$$\log K+\frac{A}{R}\log e\frac{1}{T}=\text{const.} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

In equations (2) and (3), "A" is the temperature constant of *Paralithodes cam-*

tschaticus meat and "*R*" is gas constant.

$$Q_{10} = \frac{K_t+10}{K_t} = e^{\frac{A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+10}\right)} \quad \cdots\cdots(4)$$

In equation (4), K_t is the bacterial decomposition velocity constant, and K_t+10 is that at temperature of $(t+10)$°C. or $(T+10)$ °*K*.

As seen in Table 1, the values of the bacterial decomposition velocity constant ($K \times 10^3$) were 22～39 and 70～78 at 12°C. and 31°C. for each sample respectively.

Comparing with the result[1)] obtained on *Erimacrus isenbeckii* meat, in which the value of the velocity constants were about 50 at 4°C. and above 100 at 35°C., respectively, the *Paralithodes camtschaticus* meat is considered to be less decomposable than *Erimacrus isenbeckii* meat.

As indicated in Table 1, the boiled crab meat is clearly the least decomposable.

The values of "Q_{10}" and "*A*" were about 1.6 and 7,500 respectively for the raw crushed meat and raw meat in the crust of *Paralithodes camtschaticus*, while those of the boiled crab meat were about 1.9 and 10,000 respectively.

Comparing with *Erimacrus isenbeckii* meat, in which the values of "Q_{10}" and "*A*" were 1.2 and 2,910 respectively for the raw meat and 1.4 and 6,000 respectively for the boiled meat, *Paralithodes camtschaticus* meat samples have clearly larger values. That is to say, the latter is less decomposable than the former, but the increase rate of bacterial decomposition velocity with the rise of temperature was larger in the former than in the latter.

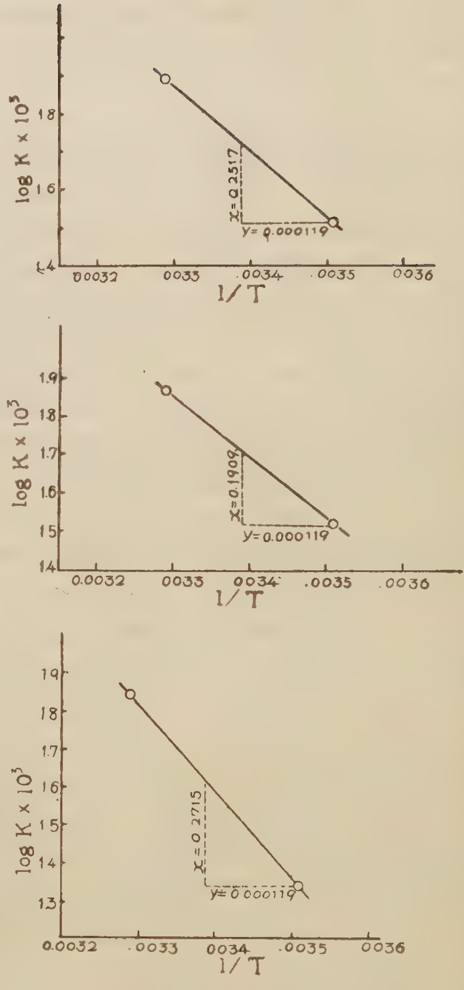


Fig. 5. Relation between the values of "$1/T$" and "log K". (a) : Crushed crab meat, (b) : Crab meat with the crust, (c) : Boiled crab meat.

Summary

Comparing with the velocity of bacterial decomposition of the meat of *Erimacrus isenbeckii*, the authors have estimated the amounts of volatile basic nitrogen in raw crushed meat, raw meat with the crust and boiled meat of *Paralithodes camtschaticus* stored at 12° and 31°C.

The following results were obtained :

(1) When the amount of the volatile basic nitrogen rises above 20 mg. % in *Paralithodes camtschaticus* meat, the meat becomes undesirable as does *Erimacrus isenbeckii* meat also. The authors have called this amount of V. B-N, that is 20 mg. %, the limit of freshness of crab meat suitable for use as the raw material for canned food.

(2) *Paralithodes camtschaticus* meat shows less value of the bacterial decomposition velocity ($K \times 10^3$) than *Erimacrus isenbeckii*, that is to say, the former is less decomposable than the latter.

(3) The values of "Q_{10}" and "A" were about 1.6 and 7,500 respectively for the raw meat and 1.9 and 10,000 for the boiled meat of *Paralithodes camtschaticus*. Those values are larger than those of *Erimacrus isenbeckii* meat.

References

1) Tanikawa, E. (1953) : *Bull. Fac. Fish., Hokkaido Univ.* **4** (1) ; **4** (2), 123 -131.

2) Kimata, M. (1941) : *J. Imp. Fish. Inst.* **34** (2), 116.

3) Yamamura, Y. (1937) : *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* **6** (3), 141.

4) Oya, T. (1928) : "Suisan Gaku Kaiho" **5** (1), 1.

On the Manufacture of Canned Crab from *Paralithodes camtschaticus* (Tilesius)—II. The Relation between Storing Temperature and Maximum Storing Time of *Paralithodes camtschaticus* Meat as Raw Material for Canned Crab

Eiichi Tanikawa and Minoru Akiba
(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

As stated in the previous paper[1], *Paralithodes camtschaticus* meat is decomposable. If unfresh raw material is employed, the canned crab of good quality is not obtainable just as in other canned marine foods. The author[2] have previously determined that when the amount of volatile basic nitrogen (V.B-N) produced in raw meat of *Erimacrus isenbeckii* rises to about 20 mg. %, the meat becomes unfit for canning. In previous paper[1] of this series, it has also been reported that when the amount of V.B-N produced in raw meat of *Paralithodes camtschaticus* rises above 20 mg. %, the meat begins to have abnormal odor, becomes somewhat viscid and is unfit for canning. The authors have called this amount of V.B-N of 20 mg. % the "limit freshness" of fish or crab meat as raw material for canning. In the present paper a discussion is presented on the relation between storing temperature and maximum time during which *Paralithodes camtschaticus* meat can be stored and still remains suitable as raw material for canning.

Experimental method

Samples of *Paralithodes camtschaticus* meat prepared just as described in the previous paper, were stored aerobically at the respective temperatures, $12° \pm 1°C$. and $31° \pm 1°C$. Values of time, "t_{20}", at which the amount of V.B-N produced in the stored meat came up to 20 mg. % were measured.

Results and Discussion

From the results obtained[1], values of the time. "t_{20}", are shown in Table 1.

Table. 1. Relation between the value of "t_{20}" and temperature for various kinds of samples.

Sample \ Temp.	12°C.	31°C.
Crushed crab meat	21 (hrs.)	9.5
Crab meat with the crust	44	11
Boiled crab meat	60	15.5

Received March 22, 1955.

In this experiment, two degrees of storing temperature were used on account of the amount of the sample. But considering from the previous paper[2] on the meat of *Erimacrus isenbeckii*, it has been assumed that the relation between storing temperature θ_r (°C.) and the value of "t_{20}" (t_{θ_r} hrs.) can be manifested with following equation (1)

$$\log t_{\theta_r} = a - b\theta_r \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

Here, "a" and "b" are constants.

When the results shown in Table 1 are substituted in equation (1), the relation between "log t_{20}" and respective storing temperature, "θ_r°C.", is granted to be linear as in Fig. 1.

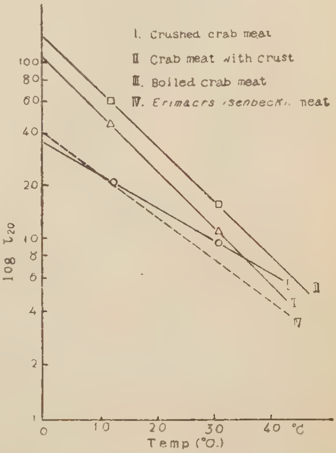


Fig. 1. Relation between the value of "log t_{20}" and temperature

As to I-curve in Fig. 1 which is applicable for the raw crushed meat, the following equation is obtained: $\log t_{\theta_r} = 1.55 - 0.018\,\theta$

As to II-curve, for raw meat with crust, the following equation is obtained: $\log t_{\theta_r} = 2.02 - 0.03\,\theta$

As to III-curve for boiled meat, the following equation is obtained: $\log t_{\theta_r} = 2.15 - 0.03\,\theta$

After KANEKO[3], when the values of "Q_{10}" are calculated from equation (2), value of about 1.5 is obtained for raw crushed meat, about 2.0 for raw meat with crust and about 2.0 for boiled meat.

$$\log \frac{t_{\theta 1}}{t_{\theta 2}} = \frac{\theta_2 - \theta_1}{10} \log Q_{10} \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

Here, "$t_{\theta 1}$", and "$t_{\theta 2}$" are the values of the time, "t_{20}", at which the V.B-N produced in the stored sample attained the 20 mg. % level.

These values of "Q_{10}" resemble the results obtained in the previous experiment[1]. Based upon the result[2] obtained in the raw crushed sample of *Erimacrus isenbeckii* meat which is shown as dotted line (IV-curve) in Fig. 1, the value of "a" is 1.62 and "b" is 0.024. Comparing curve-I with curve-IV, the raw meat of *Paralithodes camtschaticus* is considered to be more decomposable than that of *Erimacrus isenbeckii*. On the boiled meat of *Paralithodes camtschaticus* and *Erimacrus isenbeckii*, the relation between the value of "t_{20}" and temperature was shown in Fig. 2 as curve-III for the former and as curve-IV for the latter.

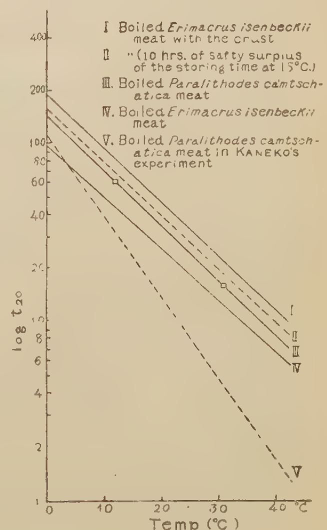


Fig. 2. Comparative data with the values of "t_{20}" and temperature for the boiled meats of *Erimacrus isenbeckii* and *Paralithodes camtschatica*

Curve-IV is manifested by the following equation:

$$\log t_{\theta} = 1.99 - 0.029\,\theta_r$$

The degree of inclination of curve-IV is similar with that of curve-III, so that the two curves are par-

allel. Considering from the two cruves, the former is less decomposable than the latter. Curve-I in Fig. 2, which shows the boiled meat stored with the crust, is manifested by the following equation : $\log t_{\theta}=2.27-0.03\,\theta_r$.

The value of "*b*", meaning the value of the degree of inclination of the straight line, is similar almost in either with curve-IV or curve-III of *Paralithodes camtschaticus*. Considering from those results, the boiled meat of *Paralithodes camtschaticus* and *Erimacrus isenbeckii* can be said to have no distinct difference. The difference of values of "*a*" of both samples may be due to the difference of the freshness of the meat, that is, to the number of bacteria attached to the meat.

Curve-II is the curve which was obtained by adding 10 hrs. to the storing time at 15°C. in curve-I as a safety surplus. Curve-V is the curve which was introduced by KANEKO[3]. As a safety surplus, he added 10 hrs. to the storing time at 15°C. in the curve representing the boiled meat of *Paralithodes camtschaticus* with the crust by means of organoleptic examination.

In this experiment, no result for the boiled meat with the crust was obtained on account of the small amount of sample meat. But according to the chemical tests which were carried out by the authors, no large difference between the values of "*b*" of *Paralithodes camtschaticus* and *Erimacrus isenbeckii* is considered to exist, therefore the difference of "*b*" between those observed by KANEKO and those of the authors seems to be due to the difference of tests employed, organoleptic or chemical.

From curves in Fig. 1 and Fig. 2, the maximum storing time (hrs.) for the respective samples can be learned.

It is advisable to know the maximum storing time for the variously treated crab meat from the standpoint of the rational processing.

Summary

The authors have obtained an equation showing the relation between the value of log "t_{20}", the value of the time until which the amount of V.B-N attained 20 mg.%, and the storing time "t_{θ_r}" ; $\log t_{\theta_r}=A-B\theta_r$. This equation was applied for every sample which was treated by different operations, and the following values were obtained.

As to the raw crushed meat : $\log t_{\theta}=1.55-0.018\,\theta$

As to the raw meat with the crust : $\log t_{\theta}=2.02-0.03\,\theta$

As to the boiled meat : $\log t_{\theta}=2.15-0.03\,\theta$

The value of a constant "*b*", for *Paralithodes camtschaticus* is almost the same as that for *Erimacrus isenbeckii*. But there seems to be some difference between the values of constant, "*a*".

From those data the maximum storing time for the raw material of *Paralithodes camtschaticus* can be learned.

References

1) TANIKAWA, E. (1955) : *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* **21** (7), 397.
3) TANIKAWA, E. (1953) : *Bull. Fac. Fish., Hokkaido Univ.* **4** (1), 22.
3) KANEKO, I. (1952) : *The Canners Jour.* (Kanzume Jiho) **31** (7), 78.

On the Manufacture of Canned Crab from *Paralithodes camtschaticus* (TILESIUS)– III.

The Relation between Volatile Basic Nitrogen Produced in Crab Meat during Heating and the Freshness of the Meat

Eiichi TANIKAWA, Minoru AKIBA and Naohiro TAKASAWA
(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

ŌTA and NAKAMURA[1] have previously studied the variation of the amount of volatile basic nitrogen (V.B-N) present in fish meat heated in a pressure cooker. They observed that V.B-N increased proportionally to the falling of the freshness of the meat within the range of treatment generally employed.

MATSUIKE[2], SHIMOI[3] and UMEMIYA[4] have studied the relation between the grade of the quality of canned pink salmon or tomato sardine and V.B-N produced in the canned meat. They have observed that with the falling of the quality of the canned fish meat, V.B-N increased. From these various observations, the freshness of the raw fish meat is considered to be detectable by measuring V.B-N present in the canned fish meat.

The authors have measured V.B-N present in crab meat of various grades of freshness during heat processing, and discussed the relation between V.B-N before and after the heating. Here, the authors present a report on experiments in which raw crab meat was heated at various temperatures.

Experimental

1. Experimental method

One part of raw shoulder meat was mixed with two parts of leg meat which were adjusted to various grades of freshness by leaving the meat in a room at ordinary temperature. The mixture of the meat was homogenized by a Waring Blendor.

Each 10 grams of the homogenized meat were put in each ERLENMEYER'S bottle of 100 cc. with 20 cc. of 2 % NaCl. The bottles were plugged with cotton and covered with parchment paper, and were heated separatedly in boiling water, in autoclaves of 6 lbs./cm². (110°C.), 8 lbs./cm². (112,7°C.) and 10 lbs./cm². (115.2°C.) for a definit period. After the heating, the bottles were cooled in water. V.B-N present in the sample meat were respectively measured by WEBER-WILSON'S method. The grades of the freshness of crab meat were determined by measuring V.B-N, and that of the raw crab meat was about 6, 14, 20, 32 and 44 mg.% respectively.

Received March 22, 1955.

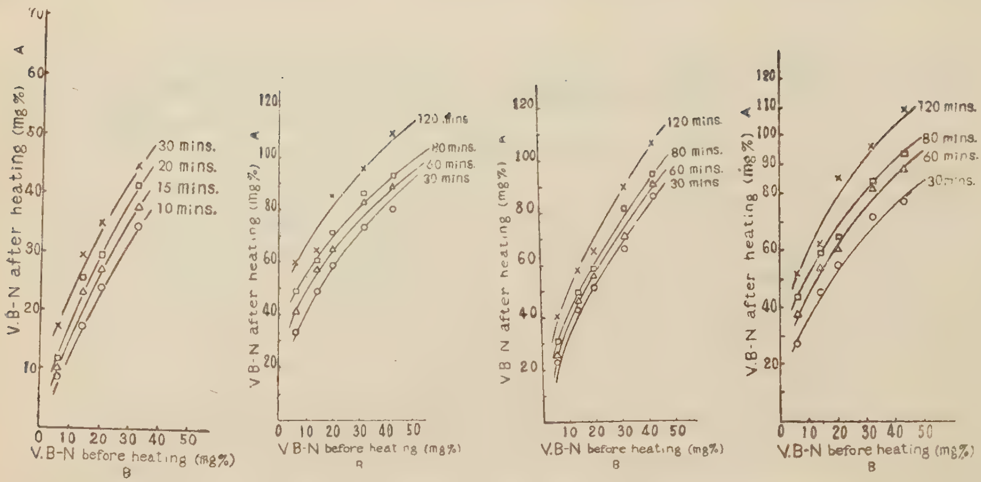


Fig. 1∼4. Relation between the amounts of volatile basic nitrogen in the meat samples before and after heat treatment.

2. Experimental result and discussion

Results obtained are shown in Figs. 1∼4.

As seen in these Figs., with the increasing of V.B-N in raw crab meat before heating (B) and with longer time of the heating, V.B-N produced by the heating increased. Up to the point of heating at 111.3°C., with the rising of the temperature V.B-N produced in the meat was increased by the heating. V.B-N produced by the heating at 115.2°C. is less than that by the heating at 112.7°C.

The relation between the heating time "t", and V.B-N produced by heating shows a similar curve which is manifested by an equation of mono-molecular reaction. Therefore, the relation between $\log A_o/A_o-A$ and "t" was examined from the equation :

$$\log A_o/A_o-A=kt \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

Here, "A" is the amount of V.B-N after "t" minutes heating, and "A_0" is the maximum amount of V.B-N produced by heating at corresponding temperatures.

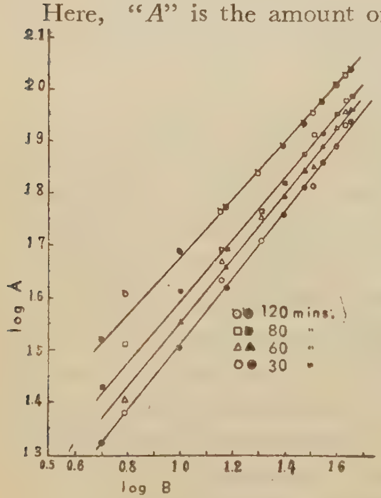


Fig. 5. Relations between logarithms of the value of A and B (110 C.)

As consequence, the curve showing the relation between $\log A_o/A_o-A$ and "t" was broken down at the point of 30 minutes heating and no linear relation was obtained. That is to say, the relation can not be strictly manifested by the equation of mono-molecular reaction. In actual practice it is convenient to know the relation between the amount of V.B-N before heating (B) and that after heating (A).

In every curve shown in Figs. 1∼4, the relations between logarithms of the value of A and B are ascertained to be linear as shown in Fig.5 (in the case at 110°C.). Therefore following equation

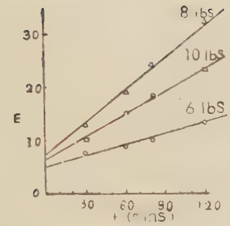


Fig. 6. Relation between the values of "m" and "t"

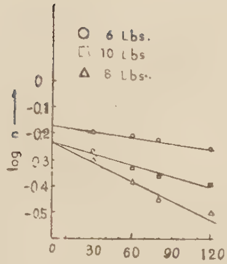


Fig. 7. Relation between the values of "log n" and "t"

(2) is derived.

$$A=mB^{n} \quad \cdots\cdots(2)$$

Here, in equation (2) "m" and "n" are constants which are functional values of heating time, "t", and heating temperature, "θ", (or heating pressure, "P"). Among the factors, as to the value of "t", both "m" and "n" show linear relations as seen in Fig. 6 and 7. Those relations are manifested by equation (3) and (4)

$$m=at+b \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(3)$$

$$n=e^{-ct+d} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(4)$$

Here, in equation (3) and (4), "a", "b", "c" and "d" are constants. From equations (2), (3) and (4), following equations (5) and (6) are obtained.

$$A=(at+b)B^{e^{(-ct+d)}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(5)$$

$$B=\left(\frac{A}{at+b}\right)^{\left(\frac{1}{e^{-ct+d}}\right)} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(6)$$

If the amount of V.B-N in crab meat after the heating, A, was measured, the amount of V.B-N in the raw crab meat before heating, B, may be calculated from equation (6), when the heating conditions (heating temperatures, time, etc.) are known.

Table 1. Values of the constants, "a", "b", "c" and "d" under various conditions of heat treatment.

	a	b	c	d
Boiling	0.230	0	0.0071	0.100
6 lbs heating	0.072	5.11	0.0016	0.670
8 〃	0.204	7.56	0.0055	0.575
10 〃	0.145	6.40	0.0032	0.577

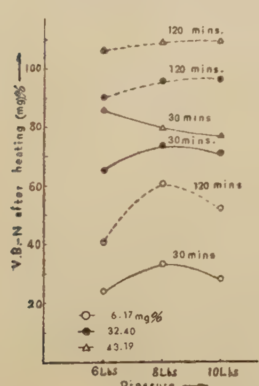


Fig. 8. Relation between the pressure and volatile base nitrogen value in heat-treated crab meat.

The values of the constants, "a", "b", "c" and "d" are shown in Table 1.

As to the mutual relations among the heating temperatures (pressures), each value of constants, "a", "b", "c" and "d", is considered to have some functional relation with heating temperature (pressure), but it is difficult to discuss the relation in detail from the experimental results obtained, because the arrangement of each curve is somewhat irregular, e.g. the curve showing the heating of 115.2°C. (10 lbs./cm^2.) situated between the curves showing 110°C. (6 lbs./cm^2.) and 112.7°C. (8 lbs./cm^2.). In Fig. 8, up to the heating of 112.7° C. V.B-N increased with the rising of temperature (pressure),

but above that temperature the amount decreased.

As to the amount of V.B-N, when V.B-N in the raw meat (B) is below 32 mg. %, the value of (A) increased with the rising of temperature, but when V.B-N attains 42 mg. %, in the heating of 30 minutes above 110°C., the value (A) decreased, and in the heating of 120 minutes, the functional relation between the constants and temperature is linear. That is to say, when the raw meat which does not reach to incipient putrefaction, below 30 mg. %, is heated at 112.7°C., V.B-N increased with certain proportional value and when the raw meat is heated above that temperature, V.B-N is observed to decrease. This fact is perhaps due to the secondary decomposition of volatile basic materials. But the exact cause is not yet known.

The relations which are manifested in equations (5) and (6) are applicable for the case when the raw crab meat is heated.

It is beyond the range of these experimental results to discuss whether the same fact happens in the canned food or not. Further experiments will be carried out in detail.

Summary

(1) The amount of volatile basic nitrogen (V.B-N) present in crab meat of various degree of freshness was estimated when the meat is heated under various conditions. When the heating temperature (pressure) is definite below 112.7°C. (8 lbs./cm^2.), the relation between V.B-N and the heating time was considered to be manifested equations (5) and (6).

(2) The constants in equations (5) and (6) were determined in the heating.

(3) The relations which are manifested in equations (5) and (6) are applicable for the case when the raw crab meat is heated below 112.7°C. As for application in practical canning, further detailed experiments seem to be necessary.

References

1) Ōta, H. and Nakamura, T. (1952) : *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* **18** (1), 15—20.

2) Matsuike, Y., et al. (1936) : "Suisan Kenkyu Shi". **31** (12), 681.

3) Shimoi, M., et al. (1939) : "Suisan Kenkyu Shi". **34** (5), 143.

4) Umemiya, T., et al. (1930) : *The Canners Jour.* (Kanzume Jiho). **17** (3), 52.

On the Manufacture of Canned Crab from *Paralithodes camtschaticus* (TILESIUS)—IV. The Influence of Reducing Materials in Parchment Paper upon the Meat of Canned Crab

Eiichi TANIKAWA and Jiro YAMASHITA
(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

The purpose of using parchment paper in canned crab has been to prevent the blackening of the meat, which was caused by the combination of hydrogen sulfide produced from the boiled meat with the iron of can container. However, with the development of the inside paints for can container, C-Enamel, the use of parchment paper has become insignificant, and seems to be merely for the sake of the appearance of the can content to which consumers have become accustomed. The taste of crab meat is so delicate, that the slightest defect of the paper gives remarkable influence upon the taste of the canned crab.

There has been only one examination of parchment paper carried out by KIMURA[1], who analyzed the chemical components of commercial parchments paper. He has also stated some standards for employing the commercial parchment paper.

The authors have cooperated with Nichiro Fishing Co. to determine data to be observed in selecting commercial parchment paper, and have had some knowledges as to influence of reducing materials in the paper upon the meat of canned crab.

Experimental

1. The influence exerted upon the taste of crab meat by parchment papers containing various quantities of reducing materials.

The quantity of reducing materials contained in parchment paper depends upon the purity of the raw paper before the dipping in the sulfuric acid, or upon conditions of the dipping and water washing after the dipping.

The samples of parchment paper having reducing materials of 0.023 % (Sample No. 1), 0.031 % (No. 2), 0.037 % (No. 3), 0.05 % (No. 4), 0.076 % (No. 5), 0.090 % (No. 6), 0.104 % (No. 7), 0.126 % (No. 8) and 0.188 % (No. 9) respectively, which were prepared by A. Chemical Co., were used for canned crab at a cannery of Nichiro Fishing Co. The results of estimations of reducing materials are shown in Table 1.

As seen in Table 1, generally speaking, samples No. 1—No. 5 are good, and samples No. 1—No. 4 having less than 0.05 % of reducing materials were both taste-

Received March 22, 1955.

Table 1. Effect of reducing materials in parchment paper upon taste of canned crab

No.	Reducing materials (%)	Strength	Taste of paper	Taste of meat	Taste of liquid	Color of paper	pH	SO_4''
1	0.023	Good	Tasteless	Good	Good	None	6.6	—
2	0.031	〃	〃	〃	〃	〃	6.4	—
3	0.037	〃	〃	〃	〃	〃	6.6	—
4	0.050	〃	〃	〃	〃	〃	6.6	—
5	0.076	〃	〃	Bitter	〃	〃	6.6	—
6	0.090	Less	Bitter	〃	〃	Yellow	6.4	±
7	0.104	〃	〃	〃	Bitter	None	6.6	±
8	0.126	〃	〃	〃	〃	Yellow	6.2	±
9	0.188	〃	〃	〃	〃	〃	6.6	±

less and good. But sample No. 5 (having 0.076 %) gave a somewhat bitter taste. In samples No. 6—No. 9 (above 0.090 %) the more the amount of reducing materials is, the more bitter the taste of the paper becomes.

The taste of the meat was not influenced by the amount of reducing materials up to the amount of 0.05 % (sample No. 4). But, when the amount was above 0.076 % (sample No. 5), the taste of the crab meat was bitter and astringent. The bitter taste of the liquor in the can contents was not so strong as that of the meat, but sensible. The color of the paper having above 0.09 % of reducing materials became to slight brown after the heating. Therefore, the content of reducing materials should be restricted by below 0.05 %.

2. Color standard for the extracted solution with dist. water after the heating. The canned crab is processed at high temperature for a longer time. The parchment paper which becomes discolored by the heating is unfit from its appearance to be used for the canned food.

The authors have prepared standard color solution in order to compare with the extracted solution of the paper with dist. water. Five grams of potassium bichromate (dried) and 1 g. of chrome alum (anhydrous) were dissolved in dist. water to make 150 cc. as an original color solution.*

The original solution was diluted to 1/1000, 1/2000, 1/3000, 1/5000, 1/6000, 1/7000, 1/8000, 1/9000 and 1/10000 respectively.

The extracted solution of the paper with dist. water after the heating was compared with those diluted standard solutions.

Each parchment paper having respective quantities of reducing materials which was prepared in the same manner as the previous experiment by A. Chemical Co., was cut in 15×29 cm. size as used for a half pound canned crab. Each piece of paper was put in a flask with 40 cc. of dist. water and heated at 110°C (6 Lbs.) for 90 minutes. An aliquot portion was compared with the diluted standard color solution respectively. The extracted solution from sample No. 3 corresponded to a diluted color

* If this potassium bichromate is dried at 110°C., water content in this reagent was 0.05 %. The water content of this dried reagent was considered to be negligible. Chrome alum has 12 molecules of crystallized water, and the theoretical amount of water content is about 43.3 %, but if this reagent is dried at 110°C., the measured amount of water content was 37.7 %. Therefore the quantity of this reagent which is accurately dissolved must be corrected.

solution of 1/9000. Sample No. 5 corresponded to 1/8000, No. 7 corresponded to 1/7000, and No. 9 corresponded to 1/5000

From those results, if the color of extracted solution corresponds to a lower concentration than between 1/8000 and 1/9000, the paper is considered to fit for the canned crab, detecting from slighter bitter taste owing to smaller quantity of reducing materials.

Summary

The authors have studied the influence of reducing materials in parchment paper upon the meat of canned crab, and have obtained following results.

(1) The paper having less than 0.05 % of reducing materials did not give bitter taste to the canned crab meat.

(2) The color of the paper having above 0.09 % of reducing meterials became to slight brown after the heating (at 110°C. for 90 minutes).

(3) From the viewpoint of the keeping good quality of canned crab meat, including the color of the extracted solution from the paper and the taste of the meat, the reducing materials in the paper should be restricted by below 0.05 %.

References

1) Kimura, K. (1933) : "Suisan Seizo Gaku". 161. Koseikaku-Shoten, Tokyo.

海藻揮発成分に関する化学的研究—Ⅲ. アナアオサ *Ulva pertusa* K. 揮発成分中のテルペン系化合物について*

片 山 輝 久
(広島大学水畜産学部水産学科)

Chemical Studies on Volatile Constituents of Sea-Weed——Ⅲ. On The Terpenes of Volatile Constituents of *Ulva pertusa* K.

Teruhisa KATAYAMA

1. After several preliminary trials, an appropriate apparatus for vacuumdistillation of neutral compounds has been devised (Fig. 3).

2. Following compounds have been found to be present in the volatile portion of *Ulva purtusa*; α-pinene. d-limonene, linalool, carvone and α-terpineol by using chromatostrip technique.

海藻に含まれる揮発性中性物質については，HEIBRON 氏[1] 等はヒバマタの一種 *Fucus vesiculosus* の不鹼化物を研究してテルペン系化合物を推定し，また高岡，安藤両氏[2] は忍路産エゾヤハズ *Dictyoteris devaricata* OKM. を水蒸気蒸留して得た中性油中に，カヂネンの存在を確認している。

最近 KIRCHNER 氏は果物の芳香成分である微量のテルペン系物質を分離確認するに chromatostrip を用い，やゝみるべき結果を得ている。[3),4),5)] また REITEMA 氏[6] も同氏の方法を追試してほゞ同様の結果を得，テルペン類の分離確認に用い得ると報告している。著者は同氏等の chromatostrip による分離確認法を検討し，更に圧と溜出曲線を求めることにより確認法の精度を高め，アナアオサ *Ulva pertusa* K. の中性区分に α-pinene，d-limonene，linalool，eugenol，carvone の存在を明かにし得たので，玆に報告する。

実 験 之 部

I. テルペン系化合物の chromatostrip の検討

A. strip の調製 シリカゲル 100 メッシュのもの 20 g と石膏 5 g をよく混合し，これに水 40 cc を加え，攪拌していると約5分にして少し固くなる。再び軟らかくなつたとき，2 cm×20 cm の硝子板(市販窓硝子) に 0.02 吋の厚さに平面が均一になる様ぬりつけた。その方法は，両側に 0.02 吋厚い同形の硝子板を置き，この間に前記シリカゲル—石膏の混液を入れたスパテルで表を均一になるようにした。

B. 送風乾燥器 水浴乾燥器の底部に穴を開けて，ヘヤードライヤをとりつけ，スライダックにて送風を加減し，80 °C とした。この内に前記ストリップを入れ，1時間 20 分乾燥した。

C. 展開熔媒 乾燥後ストリップの一端より 5 cm の所に原線を引き，また原線より 15 cm の所に印をつけ，15 %醋酸エチール—ヘキサン溶液を溶媒として 15 cm 展開した。醋酸エチールの精製は，常法により市販醋酸エチールを 10%炭酸ソーダにて洗滌し遊離酸を除き，更にアルコールを除去する目的で 20%塩化カルシウムで洗滌し，無水塩化カルシウムで脱水後蒸発した。*n*—ヘキサンは市販純品をその儘用いた。

D. 発色液 硝酸 1 g をとり，これに濃流酸を加え，全体を 20 g とし，展開後噴霧した。

1955 年 4 月 7 日受理

* 本研究の一部は昭和 29 年4月，日本水産学界年会に於て発表した。

E. 展開溶器 溶媒の先端が原線より 15 cm の印迄来るに約3時間を要した。容器としては径 5 cm, 高さ 25 cm の共栓試験管を用い、展開容器の下端に印をつけ溶媒の高さを常に一定になるよう留意した。即ち容器内にストリップに使用する硝子板を入れ，器壁と接触部より 1 cm の所に印をつけ，溶媒の上端と原線の間が常に 3 cm あるようにした。以上の如く，ストリップの調製，及び展開時に於ける条件を一定にすると，同一温度に於ける値の変動は殆んどみられなかつた。

Table 1. Rf value of pure terpenes.

Compounds	The author*	Kirchner	Reitema
1:8-cineol	0.53～0.54	0.49	0.54
eugenol	0.33～0.32	—	0.36
linalool	0.36～0.37	—	0.31
α-terpineol	0.27～0.28	0.24	—
citronellal	0.51～0.54	—	0.41
terpenylacetate	0.56～0.59	0.50	—
terpinolene	0.82～0.85	—	—
safrol	0.64～0.66	—	—
α-pinene	0.87～0.90	0.83	—
p-cymene	0.66～0.68	—	—
limonene	0.66	0.66	—

* developing temp. at 27°C.

多くの場合スポットの色，及び Rf 値により推定出来るが，例えば engenol と linalool の判別は困難であつた。この場合は第1図の如き圧と沸点曲線により例えば圧 5 mm に於ては linalool の沸点は 60～70°C, eugenol は 100～110°C の間にあり，沸点 60～70°C (at 5 mm) の溜分に Rf 値 0.34 を示す場合は linalocl とし，100°～114°C (at 5 mm) で Rf 値 0.36 を示し，スポットの色が赤味がかつている場合には eugenol と決定することが出来る。

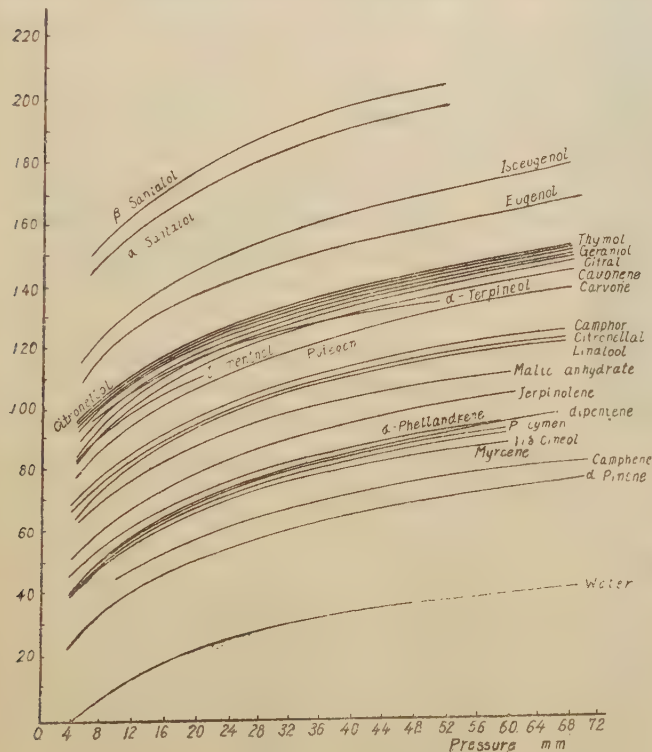


Fig. 1. 各種テルペンに於ける溜出温度と圧との関係
Relation between distillation temperature and pressure of various terpenes.

F. 混合テルペンの chromatostrip による分離 α-pinene, terpinolene, 1 : 8-cineol の純粋なものゝ混合，また α-pinene, d-limonene, 1 : 8-cineol, eugenol の混合，linalool, safrol, carvone, terpinolene の混合，α-terpineol, 1 : 8-cineol, eugenol の混合物をそれぞれ chromatostrip にかけると，Table 2 の如き結果を得た。

II. アナアオサ *Ulva pertusa* K. 揮発成分中のテルペン系化合物

1. 分離装置の検討 従来分溜する際に用いられるものは，溜出物の飛散或るいは器壁の附着等による損失が多く，試料が僅少な際には使用不適当である。

そこで著者は Fig. 2 のような装置を用いて分溜してみた。即ちミクロビッドマーの装置に受器のミクロ試験管

Table 2. Rf values of terpene separated chromatographycally from the mixtures of pure compounds.

Mixture	Rf
1 : 8-cineol (1), terpinolene (3), and α-pinene (3).	1…0.53 (orange), 2…0.82 (orange), 3…0.87 (orange).
〃	1…0.54 (orange). 2…0.82 (orange), 3…0.87 (orange).
eugenol (4), 1 : 8-cineol (1), terpinolene (2), and α-pinene (3).	4…0.33 (redish orange), 1…0.54 (orange), 2…0.82 (orange), 3…0.88 (orange).
〃	上に同様
linalool (5), carvone (6), safrol (7), and terpinolene (2).	5…0.37 (orange), 6…0.42 (orange), 7…0.64 (red), 2…0.81 (orange).
α-terpineol (8), eugenol (4), and 1 : 8-cineol	8…0.27 (orange), 4…0.34 (orange), 1…0.54 (orange).

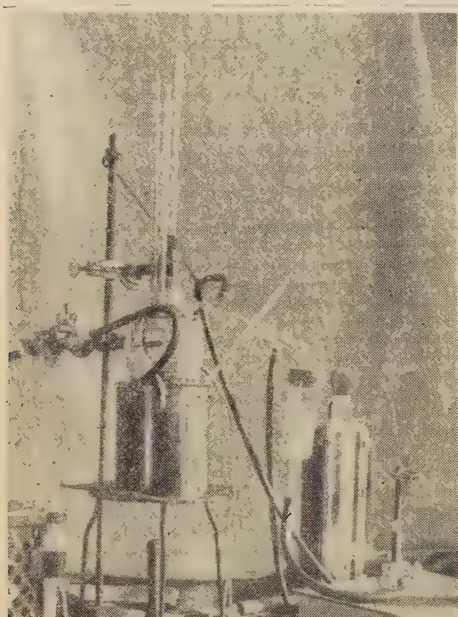


Fig. 2. Distillation apparate

はポンプで減圧に引く方向につけた。この装置を用いると，ビッドマーの装置による分溜の精度高く，溜出物の飛散による損失等なく，且つ器壁に溜出物の附着することも少く，試料僅少の際には適していることを知つた。

2. 分溜結果 脂肪酸，フェノール物質，カーボニル化合物を除去した中性油 17 g を分溜すると，次の如き結果を得た。

各区分を前記方法により chromatostrip にかけ，第I図の圧と沸点曲線及びスポットの色を考慮して各種テルペンを推定した。なほ chromatostrip にかけるに際して，1 : 8-cineol を同時に展開し，この値が誤差範囲内にあることを確め，試料の Rf 値を求めた。その結果は次の如くであつた。試料の Rf 値は各々 3 回試み，その平均である。シリカゲルは関東化学製で B 3577 である。

即ち chromatostrip にかけ，1 : 8-cineol を標準とし，圧と沸点曲線を考慮し，Rf 値及びスポットの色より，α-pinene, d-limonene, linalool. carvone, α-terpineol の存在を明かにした。

Table 3. The results of fractional distillation

Fraction	Pressure	B.p. °C.	Yield (g.)	n_D^{25}	Colour
I	at 15 mm.	52～60	0.8	1.5145	Light-Yellow
II	〃	61～80	0.7	1.5122	〃
III	〃	81～110	0.3	1.5130	〃
IV	〃	101～120	0.4	1.5145	〃
V	at 10 mm.	40～50	0.8	1.5000	〃
VI	〃	51～60	1.2	1.5005	〃
VII	at 5 mm.	40～50	1.0	1.4951	〃
VIII	〃	51～60	3.0	1.4814	〃
IX	〃	61～70	0.9	1.5011	〃
X	〃	71～80	0.8	1.5023	〃
XI	〃	81～90	1.5	1.5034	〃
XII	〃	91～100	2.0	1.5088	〃
XIII	〃	Residue	3.0		

Table 4. Rf values of volatile constituents of *Ulva pertusa* K.

Fraction of volatile constituents	Rf values of separated compounds
No. I b.p. 40～50°C at 15 mm.	0.11 (purple) 0.21 (blue) 0.79 (orange) 0.87 (orange)……α-pinene
No. II b.p. 51～60°C at 15 mm.	0.12 (purple) 0.22 (blue) 0.68 (orange) 0.80 (orange)……d-limonene 0.88 (orange)……d-pinene
No. III b.p. 40～50°C at 10mm.	0.21 (blue) 0.41 (orange) 0.61 (orange) 0.67 (orange) 0.76 (orange)
No. VIII b.p. 51～60°C at 5 mm.	0.17 (orange) 0.24 (pink) 0.27 (orange) 0.32 (orange) 0.42 (orange)……linalool 0.61 (orange) 0.66 (orange) 0.76 (orange)
No. IX＋X b.p. 61～80°C at 5 mm.	0.17 (orange) 0.25 (pink) 0.32 (oraage)……α-terpineol 0.43 (orange)……carvone 0.51 (orange) 0.61 (orange)

総　　括

1. KIRCHNER 氏[3),4),5)] の方法による chromatoitrip により 13 種のテルペンの Rf 値を決定した。この値により各種テルペンの分離定性は可能であることを知つた。

2. Rf 値及び発色色調の同一テルペンは，その沸点により異同を明かにし得られたので，確認の正確度を増すことができた。

3. テルペン化合物の内テルペンアルコールは，概して Rf 値 0.5 以下に，炭化水素のテルペン系物質は 0.6 以上にあることを知つた。

4. カーボニル化合物を除去した中性油より chromatostrip にかけ，α-pinene, d-limonene, linalool, carbone, α-terpineol の存在を確めた。

本研究の進展に終始御指導賜つた九大富山教授，東大柴田教授に深謝する。また，本研究の一部は文部省科学研究費より支弁した。その機会を与えられた九大富山教授に深謝する。

文　　献

1) I. HEILBRON ; *J. Chem. Soc.*, 1572 (1934).
2) 高岡道夫，安藤芳明 ; 化学と工業 **2**, 6, 147 (1949).
3) J.G. KIRCHNER, J.M. MILLER and J.G. KELLER ; *Anal. Chem.* **23**, 420, (1951).
4) J.M. MILLER and J.G. KIRCHNER ; *Anal. Chem.* **23**, 423 (1951).
5) J.M. MILLER and J.G. KIRCHNER ; *Anal. Chem.* **25**, 1107 (1953).
6) R.H. REITEMA ; *Anal. Chem.* **26**, 960 (1954).

海藻の揮發成分に関する化学的研究—IV. アナアオサ *Ulva pertusa* K. 揮發成分中のカーボニル化合物について*

片 山 輝 久

（広島大学水畜産学部水産学科）

Chemical Studies on Volatile Constituents of Sea-Weed—IV. On the Carbonyl Compounds of Volatile Constituents of *Ulva pertusa* K.

Teruhisa KATAYAMA

1. By using chromatostrip technique, the Rf values for pure eight carbonyl compounds have been determined.

2. Rf values for 2.4-dinitrophenyl hydrazones of eight carbonyl compounds on paper chromatography have been determined. Rf values for aliphatic carbonyl compounds were above 0.5 and for aromatic below 0.5.

3. By using chromatostrip technique furfural and α-methyl furfural have been found to be pressent in the volatile portion of *Ulva pertusa* K.

緒 言

海藻の揮発成分中，カーボニル化合物は微量であるからこれを分離確認することは困難であつた。最近，KIRCHNER 氏は果物の芳香成分である微量のカーボニル化合物を分離確認するに chromatostrip を用い[1]また REITEMA 氏[2]も同氏の方法を追試している。同氏等の chromatostrip による分離確認法を追試し 10 種のカーボニル化合物の Rf 値を決めた。

またカーボニル化合物の paper chromatography については，これを大別すると遊離のカーボニル化合物を展開し，発色液を噴霧する方法[3]と，2.4-dinitrophenyl hydrazone として展開する方法[4),5)]とがある。著者は後者の方法を検討した結果，脂肪族カーボニル化合物は概して Rf 値 0.5 以下に、芳香族カーボル化合物は 0.6 以上で分離定性に利用し得ることを知つた。

著者はアナアオサ *Ulva pertusa* K. のカーボニル区分に上記の方法を用い，イソブチールアルデヒド，プロピオンアルデヒドの存在を明かにし，フルフラール，α-メチールフルフラールの存在を確認し得たので茲に報告する。

実 験 之 部

I. カーボニル化合物の chromatostrip.

A. **strip の調製** テルペンの chromatostrip の場合と全く同一方法[6]で調製した。

B. **発色液** BARDY 氏法[7]により調製した 2.4-dinitrophenyl hydrazine 硫酸溶液を展開後に噴霧した。その結果は次の如くである。

1955 年 4 月 7 日受理

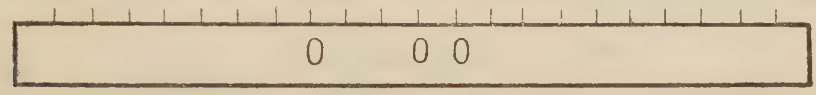
* 本研究の一部は昭和 29 年 4 月，日本水産学会年会に於て発表した。

Table 1. The Rf value of carbonyl compounds.

Carbonyl compounds	The author	KIRCHNER	REITEMA
Carvone	0.47	0.45	0.41
Furfural	0.26	—	0.13
Benzaldehyde	0.46	—	—
Propion aldehyde	0.58	—	—
Citral	0.42	—	0.39
Anisaldehyde	0.27	—	—
Citronellal	0.54	—	—
Vanilline	0.074	—	—
Iso-vanilline	0.052	—	—
Cinnamic aldehyde	0.34	0.31	—

C. **混合カーボニル化合物の chromatostrip による分離** furfural, carvone, citronellal の混合，furfural, carvone, citronellal の混合物を chromatostrip にかけ，2.4-dinitrophenyl hydrazine-硫酸溶液を噴霧すると次の如き結果を得た。

Fig. 1. Chromatostrip of mixtures of pure carbonyl compounds.



Rf＝0.26(red), furfural. 0.48(pink), carvone, 0.54(yellow). citronellal

Ⅱ. **カーボニル化合物の paper chromatography** 東洋濾紙 No. 50 を用い，一端より 3 cm の処に原点をとり，試料の 2.4-dinitropheny hydrazone のベンゼン溶液をつけ，5%のエチールエーテルを含むベンゼン溶液を展開溶媒とし，上昇法により展開した。求められた Rf 値は第2表の如くであつた。

Table 2. Rf value of 2.4-dinitrophenyl hydrazone.

Compound		The author	KIRCHNER
Formaldehyde-2.4-dinitrophenylhydrazone		0.74	0.75
Acetone-	〃	0.86	0.85
Propionaldehyde-	〃	0.83	0.57
n-Butyloaldehyde-	〃	0.89	0.85
Iso-Butylaldehyde-	〃	0.87	0.86
Decylaldehyde-	〃	—	0.86
Nonylaldehyde-	〃	—	0.87
Acetoaldehyde-	〃	—	0.91
Cinnamic aldehyde-	〃	0.61	0.79
Anisaldehyde-	〃	0.42	—
Furfural-	〃	0.59	—
Benyaldehyde-	〃	0.69	0.57
Vanilline-	〃	0.12	—
Iso-Vanilline-	〃	0.07	—
2.4-dinitrophenyl hydrazine		0.00	0.00

この結果からみると，脂肪族カーボニル化合物は概して Rf 値 0.6 以下に，芳香族カーボニル化合物は Rf 値 0.6 以上にあることがわかり，分離確認に用いうることを知つた。

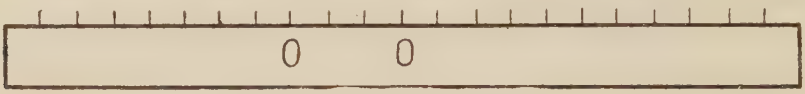
Ⅲ. **アナアオサ Ulva pertusa K の揮発成分中，エーテル可溶カーボニル化合物（6）の分離** エーテル可溶区（3）よりエーテルを溜去する際に，特殊な香りがエーテルと共に移行するので，予めエーテルの受器中に 2.4-dinitrophenyl hydrazide を入れておいて，この受器中にエーテルを徐々に蒸溜した。新しく回収されたエーテルは全く香気を失つていた。蒸溜フラスコ中には黄褐色の 2.4-dinitrophonyl hydrazine を残す。硫酸のアルコール溶液を加えて少し温めて放冷すると，未反応の hydrazine のみ硫酸塩となり，と

ける。析出物を集めメタノールより再結し，カラムクロマト[7),8)]にかけ同一帯を切りとり，ベンゼンに溶解し paper chromatography にかけると Rf 値 0.83, 0.87 の spot を得，propionaldehyde, iso-butyl-aldehyde の存在を明かにした。

Ⅳ. **アナアオサ *Ulva* pertusa K. の揮発成分よりカーボニル化合物の単離** 酸及びフェノール性物質を除去した中性油は 30 %酸性亜硫酸ソーダ溶液と反覆振盪し，酸性亜硫酸ソーダ溶液はこれを合し，炭酸ソーダを加え，アルカリ性とし水蒸気蒸溜に附す。溜出液は食塩を飽和してエーテルと振盪し，エーテル溶液は脱水後に溶媒を除去すると，桂皮アルデヒード様の香気を有する油状物質を得た。

性質 (1). フェーリング溶液を還元する。(2). 銀鏡反応陽性。(3). Bardy[7)] 氏法により調製した 2.4-dinitropheneyl-hydrazine-硫酸溶液を加えると，直ちに赤色沈澱を生ずる。(4). アニリン醋酸反応，またはアニリン塩酸反応で桜橙赤色を呈する。これを前記の方法で chromatostrip にかけると次の如き結果を得た。

Fig. 2. Chromatostrip of the carbonyl compounds present in Ulver.



Rf＝0.27(red), 0.46(orange),

分溜した結果は次の如くであつた。

Table 3. Result of distillation.

Fraction	Pressure	b.p. °C	Yield	n_D^{25}	Aniline acetic acid reduction	Colour
Ⅰ	760 mm	50～75	0.04	1.3570	+	+
Ⅱ	〃	76～85	0.03	1.3570	+	+
Ⅲ	〃	85～95	0.05	1.4100	+	+
Ⅳ	50 mm	50～60	0.2	1.5228	+	+
Ⅴ	〃	61～70	0.1	1.5230	+	+
Ⅵ	〃	71～80	4.0	1.5240	+	+
Ⅶ	〃	81～85	0.1	1.5122	+	+

No. Ⅵを更に常圧で再溜したところ，b.p. 155～161°C n_D^{25}＝1.5210 を示す区分 1 g を得た。この再溜区分 1 g をとり 10 cc のアルコールに溶解し，Bardy 氏[9)]法により調製した 2.4-dinitrophenylhydrazine の硫酸溶液を加えると，直ちに赤色沈澱を生じた。冷メタノールより 4 回再結し，更に温メタノールより再結すると，m.p. 224～225°C の結晶Ⅰと. m.p. 215～216°C の結晶Ⅱとを得た。Ⅰは，純フルフラールの 2.4-dinitrophenylhydrazone と混融するも，融点の降下をみなかつた。Ⅱは更にベンゼンより再結するも，融点の上昇がなく，更に温キシロールより再結しても融点の変化をみず，美しい針状結晶で赤色を呈している。この結晶の元素分析値は次の如くであつた。

試 料 2.426 mg N_2 0.39984 cc (温度 17.2°C，気圧 767.0 mm). N % 19.51.

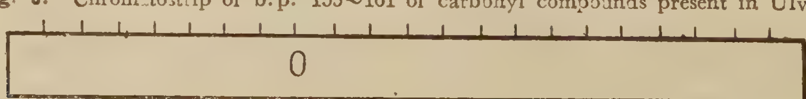
〃 3.331 mg C 49.93 % H 3.43 %

$C_{12}H_{10}N_4O_5$ としての理論値 C 49.68 % H 3.45 % N % 19.80

E. Simon 氏[10)]によれば α-methyl furfural の 2.4-dinitrophenylhydrazine の融点は 212°C (補正)であある。分析値及び融点はこれに近いので，恐らく同一物と思はれるが，更に検討中である。

沸点 155～161°C n_D^{25}＝1.5210 のカーボニル化合物少量をとり chromatostrip にかけ，次の如き結果を得た。

Fig. 3. Chromatostrip of b.p. 155～161 of carbonyl compounds present in Ulva.



Rf＝0.125(red),

即ち furfural の Rf 値と一致するスポット 1 つのみを得た。

総　　括

1. KIRCHNER 氏[1] の方法による chromatostrip により8種の carbonyl 化合物の Rf 値を決定した。

2. Carbonyl 化合物は 2.4-dinitrpohenyl hydrazine とし，再結して次に paper chromotography にかければ，化合物の種類を確認し得られる。

3. 脂肪族カーボニル化合物の 2.4-dinitrophenyl hydrazin の Rf 値は parer chromatography により 0.6 以上に，芳香族のそれは 0.5 以下にあることを知り，エーテル抽出物よりエーテルを溜去するに際し，受器中に propion aldehyde, isobutyl aldehyde の存在を明かにした。

4. アナアオサ *Ulva pertusa* K. のカーボニル区分は，chromatostrip にかけ Rf 値 0.46. 0.26 の spot を与える物質の存在を確認した。

5. カーボニル区分を分溜し，常圧で 155～161°C の区分を chromatostrip にかけると Rf 値 0.26 の spot のみを得，2.4-dinitrophenyl hydrazone として再結により furfural の存在を確認し，d-methylfurfural の存在を推定した。

本研究の進展に当り，終始御懇切に御指導賜つた九大富山教授，東大柴田教授に厚く感謝の意を表す。

文　　献

1) J.G. KIRCHNER and J.M. MILLER ; *Anal. Chem.*, **23**, 40 (1952) ; ibid., **23**, 428 (1953) ; ibid., **25**, 1107 (1953).
2) R.H. REITEMA ; *Anal. Chem.*, **26**, 960 (1954).
3) J.E. STONE and M.J. BLUNDELL ; *Anal. Chem.*, **23**, 771 (1951).
4) D.F. MEIGH ; *Nature*, **170**, 579 (1952).
5) R.C. RICE, G.J. KELLER and J.G. KIRCHNER ; *Anal. Chem.*, **23**, 194 (1951).
6) 片山輝久 ; 日水会誌 **21**, 412 (1955).
7) J.W. WHITE ; *Anal. Chem.*, **90** (1948).
8) H.H. STRAIN ; *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935).
9) O.L. BARDY ; *J. Chem. Soc.*, 1572 (1931).
10) E. SIMON ; *Chem. Zent.*, **1**, 3472, (1932).

海藻の揮発成分に関する化学的研究——V. アオノリ *Enteromorpha* sp. の揮発成分について*

片 山 輝 久
（広島大学水畜産学部水産学科）

Chemical Studies on Volatile Constituents of Sea-Weed—V. On Volatile Constituents of *Enteromorpha* sp.

Teruhisa KATAYAMA

1. In the course of investigating the volatile, neutral compounds of sea-weed, the author desired to determine terpenes, but the small amounts of oil obtainable from sea-weed made this almost imperative.

2. By using the technique of chromatostrip, the Rf values for pure thirteen terpenes have been determined. It has been shown that a mixture of pure terpens can be separated and confirmed by their Rf values. The terpenes having same Rf value have been differentiated by the colour of the spot and the pressure-boiling point curve.

3. By using chromatostrip technique, following compounds have been found to be pressent in the volatile portion of Ulva pertusa K., α-pinene, *d*-limonene, linalool, carvone, α-terpineol.

4. It has been found that terpene alcohols generally show the Rf values 0.5 and hydrocarbones above 0.5.

緒　言

アオノリ *Enteromorpha* sp. の揮発成分については，小幡，五十嵐氏[1] の研究があるに過ぎない。両氏は HAAS 氏[2] が dimethylsulfide を *Dolysiphonia fastigiata* から分離したと同様な方法でアオノリ *Enteromorpha* sp. から分離している。著者はアオノリ *Enteromorpha* sp. の揮発成分より dimethylsulfide の他に，蟻酸，醋酸，プロピオン酸，酪酸，バレリアン酸，ミリスチン酸，パルミチン酸，リノレン酸，C_{16}-不飽和酸，p-クレゾール，イソブチールアルデヒド，プロピオンアルデヒド，フルフラール，α-ピネン，*d*-リモーネン，リナロール，カルボン，テルピノーレン，1:8 シネオール，ゲラニオールの存在を明かにし得たので玆に報告する。

実 験 之 部

アオノリ *Enteromorpha* sp. の水蒸気蒸溜法，揮発成分の分劃方法は第1報[3]，第2報[4] と全く同様な方法で行った。

I 各分劃区分より揮発成分の分離。

1. 蒸溜気相 (2) よりの分離

a. dimethylsulfide の単離　水蒸気蒸溜するに当つて，冷却器にて凝縮しない気相を臭素の四塩化炭素溶液を通過させると臭素の附加化合物が得られた。四塩化炭素より再結すると，融点 93～4°C にしてアオサ *Ulva pertusa* K. より得た dimethylsulfide の臭素附加化合物[3] と混融するも融点の低下をみなかつた。

2. 凝縮区 (1) よりの分離

a. 飽和重炭酸ソーダ可溶区 (7) より酸性物質の分離　溜出液は食塩飽和後エーテルにて抽出し，脱水

1955 年 4 月 7 日受理

* 本研究の一部は昭和 29 年 4 月　日本水産学会に於て発表した。

後エーテルを除去して得た粗油は遊離酸を除去する目的で約 200 cc のエーテルに溶解し，飽和重曹水約 50 cc を加えて充分な振盪により可溶物を除き，さらに同様操作を繰返し可及的に重曹可溶物を分取した。この重曹可溶区分を 10 % 塩酸にて酸性とし，食塩を飽和してエーテルにて抽出し，脱水後エーテルを除去すると，淡黄色油状物質が得られた。

性質　アナアオサ *Ulua pertusa* K. より得た重炭酸ソーダ可溶区分[4] と全く同一で，1. 淡黄色刺戟性の臭気有し，アルコール，石油エーテルに溶解し，2. 銅塩，ドリウム塩等を作る。3. 平均分子量は次の如くであつた。

試料　300.66 mg，0.920 N の苛性カリ消費量 16.9 cc 平均分子量 193.3

井上，野田両氏[5] の方法により paper chromatography にかけると Rf 値 0.45. 0.53，0.66，0.74 及び 0.87 が得られ，蟻酸，醋酸，プロピオン酸，酪酸，バレリアン酸の Rf 値にそれぞれ一致した。

b. 苛性カリ可溶区分より得た酸 (13) の分離。重炭性ソーダ可溶区分を除去した粗油は更に 3 %苛性カリ溶液と振盪して苛性カリ可溶区分を分取した。苛性カリ可溶区分は塩酸々性とし，エーテル可溶区分は脱水後エーテルを除去した。

(1)　苛性カリ可溶，重炭酸ソーダ可溶区分。苛性カリ可溶区分の酸は更に重炭酸ソーダ溶液と振湿し，苛性カリにて鹸化された酸を分取し，更に塩酸々性としエーテルにて抽出後脱水してエーテルを除去した。

性質　アナアオサ *Ulva pertusa* K. より得た区分と全く同一の性質[4] を有し，平均分子量は次の如くであつた。

試料　27.076 mg 0.08556N の苛性カリ消費量 1.18 cc 平均分子量 268 これをアルコールより再結すると，融点 54～5°C Judefeind，Reid 両氏[6] 法により p-bromphenacylester を作り再結すると融点 81～2°C，純ミリスチン酸のそれと混融するも融点の降下をみなかつた。従つてミリスチン酸の存在を確認した。

(2)　苛性カリ可溶，炭酸ソーダ可溶区分 (16)。重炭酸ソーダ可溶区分を除去した苛性カリ可溶区分の酸は 10 %炭酸ソーダ溶液と振湿し，フエノール区分と脂肪酸区分に分つた。炭酸ソーダ可溶区分は塩々性としてエーテルにて抽出し，エーテル層は脱水後エーテルを除去した。炭酸ソーダ可溶区分は飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸を含むので，Varentrapp の鉛塩 エーテル法により分別した。飽和脂肪酸は 94 % アルコールより再結すると，大部分融点 61～2°C の鱗片状の結晶となり，Judefeind，Reid 氏[6] 法により p-br.omphenacylester にすると，融点 85°C で純ハルミチン酸のそれと混融するも融点の降下をみなかつた従つてハルミチン酸の存在を確認した。不飽和脂肪酸の性質はアナアオサ *Ulva pertursa* K. り得た同区分[4] と全く同一で，その平均分子量を測定すると次の如くであつた。

試料　112.229 mg 0.1023N の苛性カリの消費量 3.55 cc 平均分子量 302 Adams の酸化白金[7] を用いて接触還元すると，試料 117.25 mg は水素 16.4 cc （N.T.P.）を吸収した。分子量を 300 とすると二重結合二個を有することになる。接触還元して得た脂肪酸は無色の結晶であつて融点 54～5°C，アナアオサ *Ulva pertusa* K. の不飽和脂肪を接触還元して得た脂肪酸[4] と全く同一であつて，リノシン酸と C^{16}-不飽和脂肪酸の混合と思はれる。

(3)　苛性カリ可溶，重炭酸ソーダ不溶，炭酸ソーダ不溶区分 (17)（フエノール区分)。重炭酸ソーダ不溶，炭酸ソーダ不溶のエーテル可溶部は飽昭食塩水にて洗滌し，脱水後エーテルを除去した。フエノール類の paper chromatography については Richard[8]，Ralph[9]，Evans[10]，Durant[11]，Freeman[12] 氏等の報告がある。著者は Richard 氏の方法を検討し Rf 値 0.90 の値を得 p-クレゾールの存在を推定した。

(4)　カーボニル化合物の分離。酸及びフェノールを除去した中性油は 30 % 酸性亜硫酸ソーダと反覆振盪し，酸性亜硫酸ソーダ可溶区分はこれを合し，炭酸ソーダを加えアルカリ性とし水蒸気蒸溜に附す。溜液は食塩を飽和してエーテルにて抽出し脱水後エーテルを除去した。

性質　(1). 桂皮アルデヒド様の香気を有する淡黄色油状物質であつて，フェーリング溶液を還元する。(2). Bardy 氏[13] 法により調製した 2.4-dinitrophenylbydiazine-硫酸溶液を加えると直ち赤色沈澱を生ずる。(3). フルフロール特有反応であるアニリン-醋酸反応によつて桜橙赤色を呈する。これを chromatostrip にかけると[14] Fig. 1 の如き結果を得た。分溜結果は次の如くであつた。



Rf=0.28 (red), Rf=0.47 (orange)

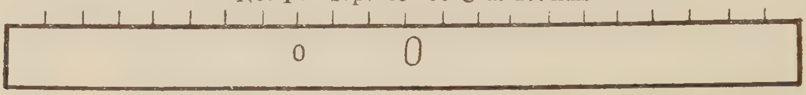
Fig. 1. The results of chromatostrip of carbonyl compounds.

Table 1. Result of fractional distillation.

Fraction	pressure	B.p.°C	Yield	n_D^{25}	Aniline-acetic acid reaction	Colour
I	100 mm.	80～90	0.05	1.4961	+	〃
II	50 mm.	60～70	0.03	1.5265	+	〃
III	〃	21～80	1.2	1.5290	+	〃

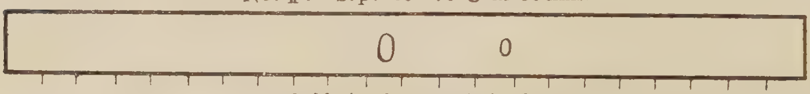
各溜分の chromatostrip の結果は Fig. 2 の如くであつた。

No. I. b.p. 80～90°C at 100 mm.



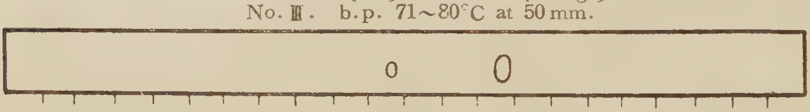
Rf=0.28 (red), Rf=0.47 (orange)

No. II. b.p. 60～70°C at 50 mm.



Rf=0.28 (red), Rf=0.47 (orange)

No. III. b.p. 71～80°C at 50 mm.



Rf=0.28 (red), Rf=0.47 (orange)

Fig. 2. The chromatostrip of carbonyl compounds.

No. III 0.5 g をとり 8 cc のアルコールに溶解し前記 2.4-dinitrophenylhydrazine-硫酸溶液 5 cc 加えて得られた結晶をメタノールより再結すると，融点 224～5°C (結晶 I)，214～5°C (結晶 II) を得た。結晶 I は furfurol のそれと混融するも融点の降下をみなかつた。結晶は更にベンゼンより再結するも融点の上昇をみなかつた。赤色美麗な針状結晶にしてアナアオサ *Ulva pertusa* K. より得た α-methyl furfural と思はれるものと混融するも融点の降下をみなかつた。

(5) テルペンアルコール及び炭化水素。脂肪酸，フェノール，カーボニル化合物を除去した中性油 14.5 g は分溜すると次の如き結果を得た。

Table 2. Result of fractional distillation.

Fraction	pressure mm.	B.p. °C	Yield g.	n_D^{25}	Colour
I	15	40～50	0.02	1.4712	Light-Yellow
II	〃	51～60	0.02	1.4715	〃
III	10	45～50	0.3	1.4790	〃
IV	〃	51～60	0.3	1.4888	〃
V	5	50～60	0.4	1.4909	〃
VI	3	50～00	0.6	1.4924	〃
VII	〃	61～70 (No.1)	0.9	1·4961	〃
VIII	〃	61～70 (No.2)	1.1	1.4890	〃
IX	〃	61～70 (No.3)	1.0	1.4745	〃
X	〃	61～70 (No.4)	1.0	1.4725	〃
XI	〃	61～70 (No.5)	1·0	1.4738	〃
XII	〃	71～80 (No.5)	1.5	1.4620	〃
XIII	〃	71～80 (No.2)	0.3	1.4620	〃

XIV	3	81~90	1.7	1.4765	Light-Yellow
XV	〃	91~100	0.7	1.4840	〃
XVI	2	80~90 (No.1)	0.3	1.4805	〃
IXVII	〃	80~90 (No.2)	0.8	1.4789	〃
XVIII	〃	91~100	0.3	1.4882	〃
XIX	〃	101~110	0.3	1.4897	〃
XX	〃	111~120	0.5	1.4917	Brown
XXI	〃	121~130	0.3	1.4890	〃
XXII	〃	131~145	1.0	1.4860	〃

各区分を chromatostrip にかけ [14),15)]，圧と沸点曲線[16)] を考慮し，また chromatostrip にかけるに際し，1:8-cineol を標準として同時に展開しその Rf 値が誤差範囲内にあることを確め試料の Rf 値を決定したその結果は第4図の如くであつた。

Table 3. Rf value of volatile constituents of *Enteiomorpha* sp.

Fraction of volatile constituents	Rf value of separated compounds	
No. I b.p. 40~50°C. at 15 mm.	0.13 0.23 0.42 0.51	0.81…*d*-limonene 0.87…α-pinene
No. II b.p. 51~60°C. at 15 mm.	0.13 0.23 0.42 0.51	0.81…*d*-limonene 0.87…α-pinene
No. III b.p. 40~50°C. at 10 mm.	0.18 0.23 0.29 0.38	0.52 0.87…α-pinene
No. IV b.p. 51~60°C. at 10 mm.	0.20 0.30 0.40	0.44 0.54…1:8-cineol 0.71
No. V b.p. 50~60°C. at 5 mm.	0.16 0.30 0.38…linalool	0.44 0.72 0.83…terpinolene
No. VI b,p. 50~60°C. at 3 mm.	0.17 0.39…linalool 0.43	0.69 0.82…terpinolene
No. VII b.p. 61~70°C. at 3 mm. (1)	0.17 0.38…linalool 0.43	0.81…
No. VIII b.p. 61~70°C. at 3 mm. (2)	0.31 0.42	0.82…
No. IX b.p. 61~70°C. at 3 mm. (3)	0.32 0.41	0.81…
No. X b.p. 61~70°C. at 3 mm. (4)	0.16 0.27 0.38	0.49 0.81…
No. XI b.p. 61~70°C. at 3 mm. (5)	0.17 0.34 0.46	0.54 0.66 0.76
No. XII b.p. 71~80°C. at 3 mm. (1)	0.16 0.73 0.32	0.45…carvone 0.67 0.87
No. XIII b.p. 71~80°C. at 3 mm. (2)	0.25 0.33 0.44…carvone	0.63
No. XIV b.b. 81~90°C. at 3 mm.	0.25 0.45…carvone 0.44	0.70 0.83
No. XV b.p. 91~100°C. at 3 mm.	0.56 0.61	0.66 0.79
No. XVI b.p. 80~90°C. at 2 mm.	0.55 0.61	0.81
No. XVII b.p. 91~100°C. at 2 mm.	0.56 0.62	0.72 8.01
No. XVIII b.p. 101~110 °C. at 2 mm.	0.56 0.61	0.71 0.81
No. XIX b.p. 111~120 °C. at 2 mm.	0.56 0.61	0.71 0.81
No. XX b.p. 121~130 °C. at 2 mm.	0.56 0.62	0.82
No. XXI b.p. 131~145 °C. at 2 mm.	0.57 0.81	

沸点 100°C (at 2 mm) 次上の区分をアルコールより再結すると融点 40~41°C の板状結晶を得た。元素分析値は次の如くであつた。

試料	C %	H %	$C_{21}H_{44}$ としての現論値	
2.58 mg	83.84	14.77	C %	H %
			84.07	14.88

従つて *n*–ヘナイコサンであることが解る。

総　　括

1. 重炭酸ソーダ可溶区分より蟻酸，醋酸，プロピオン酸，酪酸，バレリアン酸の存在を確認した。

2. 苛性カリ可溶，重炭酸ソーダ可溶区分よりミリスチン酸の存在を確認した。

3. 苛性カリ可溶，炭酸ソーダ可溶区より，飽和脂肪酸としてパルミチン酸の存在を確認し，不飽和脂肪酸は水素添加し飽和脂肪酸とすると融点 54～5°C にして分子量を側定すると約 300 にして，アナアオサ *Ulva pertusa* K. より得た不和脂肪酸と二重結合の数，水添後の融点，分子量が近い[4]。

4. カーボニル区分は 2.4-dinitrophenylhydrazone とし furfral の存在を確認し，α-methylfurfural の存在を推定した。

5. テルペン区分は分溜した後各区分を chromaostrip にかけ，Rf 値と spot の色及び圧と溜出曲線を参考とし，α-pinsne，*d*-limonene，terpinolene，linatlool，1:8-cineol，carvone の存在を明かにし，また沸点 100°C 以上 (at 2 mm) をアルコールより再結して得られた板状結晶の融点は 40～1°C，元素分析により n-ヘナイコサンと決定した。

本研究の進展に当り終始御懇切に御指導賜つた九大富山教授，東大柴田教授に厚く感謝の意を表する。

文　　献

1) 小幡彌太郎，五十嵐久尚：日水会誌，**17**，60 (1951).
2) P. Haas: *Biochem. J.*, **29**, 1297 (1933).
3) 片山輝久，富山哲夫：日水会誌，**17**，122 (昭 27).
4) 片山輝久，　　　：日水会誌，**19**，793 (昭 28).
5) 井上吉之，野田萬次郎：日本農芸化学会誌，**24**，29 (1951).
6) W. L. Judefeind and E. E. Reid,: *J. Amer. Soc.*, **42**, 1042 (1920).
7) R. Adams: *J. Amer. Soc.*, **44**, 1399 (1922).
8) F. R. Richard: *J. Amer. Soc.*, **72**, 5782 (1950).
9) L. H. Ralph: *J. Amer. Soc.*, **73**, 852 (1951).
10) R. A. Evans: *Nature*, **164**, 674 (1949).
11) J. A. Durant: *Nature*, **169**, 4312 (1952).
12) J. H. Freeman: *Anal. Chem.*, **24**, 955 (1952).
13) O. L. Brady: *J. Chem. Soc.*, 756 (1931).
14) I. G. Kirchner, J. M. Miller, G. J. Keller: *Anal. Chem.*, **23**, 420 (1951): ibid., **23**, 428 (1951); ibid., **25**, 1107 (1953).
15) 片山輝久：日水会誌，**21**，412 (1955).
16) E. Guenther: "The Essential Oil" Ⅱ (1952).

海藻の揮発成分に関する化学的研究— VI.
ウミトラノオ *Sargassum* sp. の揮発成分について*

片 山 輝 久

（広島大学水畜産学部水産学科）

Chemical Studies on Volatile Constiluents of Sea-Weed—VI.
On Volatile Constituents of *Sargassum* sp.

Teruhisa KATAYAMA

1. Methyl sulfide has not been found in the steam distillate of *Sargassum* sp.

2. Acetic, propionic, butyric, and valeric acids have been detected as free acid in the saturated sodium bicarbonate soluble fraction in the etheral extract of steam distillate.

3. From a soap fraction obtained on saponifying with dil. KOH the etheral extract free from free acid, have been isolated myristic, palmitic and an unsaturated fatty acids.

4. Furfural has been isolated from the carbonyl fractions.

5. The existence of p-cresol has been evidenced by paper chromatography.

6. By using chromatostrip technique, α-pinene, d-limonene, terpinolene, 1 : 8-cineol, carvone, linalool, geraniol have been found in the neutral fraction.

緒　　言

緑藻，褐藻，紅藻の揮発成分の相違を研究する目的で，褐藻のうち瀬戸内海に多く繁茂するウミトラノオ *Sargassum* sp. を水蒸気蒸溜した。揮発成分の分劃方法は第1報[1]，第2報[2] に準じ，重炭酸ソーダ可溶区より蟻酸，醋酸，プロピオン酸，酪酸，バレリアン酸の存在を確認し，苛性カリ可溶区分よりミリスチン酸，パルミチン酸，及び不飽和脂肪酸，カーボニル区分よりフルフラール，またテルペン区分より chromatotsip[3),4)] により，α-ピネン，d-リモーネン，テルピノーレン，p-サイメン，リナロール，1：8-シネオール，カルボン，ゲラニオールの存在を明かにし得たので茲に報告する。

実 験 之 部

試料のウミトラノオ *Sargassum* sp. は広島県深安郡引野村海岸にて昭和 29 年5月 採取し風乾したものである。これを水蒸気蒸溜に附し，溜出物は食塩を飽和してエーテルにて抽出後エーテル層を脱水してエーテルを除去すると，褐色油状の粗油が得られた。

1. **蒸溜気相**(2). 水蒸気蒸溜するに当って冷却器にて凝縮しないで散逸する揮発成分を捕集するため昇汞の飽和溶液に導くも，dimethylsulfide の附加化合物は得られなかつた。一種のアミン臭を有しているので 10% 塩酸中に導き，これを捕集した。分離は目下続行中である。

2. **重炭酸ソーダ可溶区 5) より揮発性酸の分離。** 風乾ウミトラノオ *Sargassum* sp. を水蒸気蒸溜し溜出物は食塩を飽和後エーテルにて抽出した。エーテル抽出により得た粗油より遊離酸を除去する目的で約 200 cc のエーテルに溶解し，飽和重曹水約 50 cc を加え充分振盪し可溶物を除き，更に同様操作を繰返し，可及的に重曹可溶区分を分取した。この重曹可溶区分を 10% 塩酸にて酸性とし食塩を飽和してエーテルにて抽出し，脱水後エーテルを除去すると，褐黄色の油状物質が得られた。

1955 年4月7日受理

* 本研究の一部は昭和 29 年8月日本水産学会中国四国支部協会に於て発表した。

性質 (1). 褐黄色の刺戟性の臭気を有し，アルコール，エーテル，石油エーテルに可溶。(2). 銅塩，バリウム塩，亜鉛塩等を作る。(3). 平均分子量を測定すると次の如くであつた。

試料 0.0822 g. 1/10 N 苛性ソーダ ($f=0.913$) の消費量 4.37 cc.

平均分子量 122.9 井上，野田両氏[5] による paper chromatography にかけると，f 値 0.45, 0.53, 0.66, 0.75 及び 0.88 が得られたので，蟻酸，醋酸，プロピオン酸，酪酸，バレリアン酸の存在を確認した。

3. 苛性カリ可溶区分（13）より得た脂肪酸の分離。 重炭酸ソーダ可溶区分を除去した粗油は更に 3% 苛性カリと振盪して苛性カリ可溶区分を分取した。苛性カリ可溶区分は塩酸々性としエーテルにて抽出し，エーテル可溶区分は脱水後エーテルを除去した。

(a). 苛性カリ可溶，重炭酸ソーダ可溶区分. 苛性カリ可溶区分は更に重炭酸ソーダ溶液と振盪し，苛性カリにて鹸化された酸を分取した。重炭酸ソーダ可溶区分は塩酸々性としエーテルにて抽出後脱水してエーテルを除去した。平均分子量は次の如くであつた。

試料 0.0784 g 1/10 N 苛性ソーダ ($f=0.913$) の消費量 3.29 cc.

平均分子量 260.8 アルコールより再結すると m/p, 54～55°C, Jndefeind, Reid 氏[6] 法により p-bromphenacylester を作り再結すると m.p. 81～2°C であつて純ミリスチン酸のそれと混融するも融点の降下をみなかつた。従つてミリスチン酸の存在を確認した。

(b). 苛性カリ可溶，炭酸ソーダ可溶区分 (16)，重炭酸ソーダ可溶区分を除去した苛性カリ可溶区分は 10 % 炭酸ソーダ溶液と振盪し，フェノール区分と脂肪酸区分とに分割した。炭酸ソーダ可溶区分は飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸とを含むので，Varrentrapp 氏の鉛塩—エーテル法より分別した。飽和脂肪酸はアルコールより再結すると融点 61～2°C を示した。その分子量は次の如くであつた。

試料 0.0839 g. 1/10 N 苛性ソーダ ($f=0.913$) の消費量 3.67 cc.

分子量 250.2 Judefeind, Reid 氏[6] 法により p-bromphenacylestelr とすると，融点 85°C で純パルミチン酸のそれと混融するも融点の降下をみなかつた。従つてパルミチン酸の存在を確認した。不飽和脂肪酸の平均分子量は次の如くであつた。

試料 0.0711 g. 1/10 N 苛性ソーダ ($f=0.913$) の消費量 2.34 cc

分子量 323.5 その他の性質については目下研究中である。

(c). 苛性カリ可溶，重炭酸ソーダ不溶，炭酸ソーダ不溶区分（フェノール区分)。重炭酸ソーダ不溶，炭酸ソーダ不溶のエーテル溶液は飽和食塩水にて洗滌し，脱水後エーテルを除去したフェノール様の臭気を有し，paper chromatography にかけ[7]，Rf 値 0.90 の値を得 p-クレゾールの存在を推定した。

4. カーボニル化合物の分離。 酸及びフェノールを除去した中性油は 30% 酸性亜硫酸ソーダ溶液と反覆振盪し，酸性亜硫酸ソーダ溶液はこれを合し，炭酸ソーダを加えアルカリ性とした後に水蒸気蒸溜に附した。溜液は食塩を飽和して，エールにて抽出し脱水後エーテルを除去した。

性質 (1). 桂皮アルデヒード様の香気を有する淡黄色油状物質にして水にも溶解す。(2). フェーリング溶液を還元する。(3). Bardy 氏[8] 法により作つた 2.4-dinitrophenylhydrazine -硫酸溶液を加えると直ちに赤色沈澱を生ずる。(4). フルフラール特有反応であるアニリン醋酸反応では桜橙赤色を呈す。chromatostrip[9] にかけると Fig. 1 の如き結果を得た。

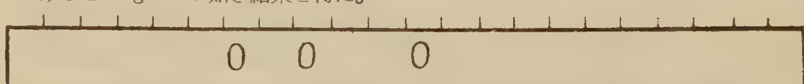


Fig. 1 The result of chromatostrip of carbonyl compounds
$rf=0.17$(red) $rf=0.27$(red) $rf=0.47$(orange)

試料少量をとり 2.4-dinitrophenylhydrazone を作りメタノールより再結すると，融点 224～5°C の結晶 (I) 及び融点213～4°C の結晶 (II) とを得た。結晶 (1) は furfural のそれと混融するも融点の降下をみなかつた。結晶 (II) はアナアオサ *Ulva pertusa* K. より得た α-methylfurfural[9] に相当する 2.4-dinitrophenylhydrazone と混融するも融点の降下をみなかつた。目下研究中である。

5. テルペンアルコール及び炭化水素 脂肪酸，フェノール，カーボニル化合物を除去した中性油 6.0 g

を分溜すると次の如き結果を得た。

Table 1.

Fraction	Pressure mm.	B.p. °C.	Yield g.	n_D^{25}	Colour
I	15	40～50	0.5	1.4730	Light-Yellow
II	〃	51～60	0.3	1.4780	Brown
III	10	40～50	0.05	1.4830	〃
IV	〃	51～60	0.3	1.4812	〃
V	5	40～50	0.3	1.4840	Light-Brown
VI	〃	51～60	0.3	1.4841	〃
VII	3	50～60	0.1	1.4860	Light-Yellow
VIII	〃	61～70	0.1	1.4882	〃
IX	〃	71～80	0.1	1.4891	〃
X	〃	81～90	0.05	1.4890	〃
XI	〃	91～100	0.1	1.4810	〃
XII	〃	101～110	0.05	1.4808	〃
XII	〃	110～120	0.2	1.4800	〃

各区分を chromatostrip にかけ[3),4)] 圧と沸点曲線を考慮し，また chromatostrip にかけるに際し 1：8-cineol を標準としてとり，それの *rf* 値が誤差範囲内にあることを確め，試料の Rf 値を求めた。その結果は次の如くであつた。

Table 2. Rf valne of volatile Constituents of Sargassum sp.

Fraction of volatile Constituents	Rf value of separated Compounds	
No. I b.p. 45～50°C. at 15 mm.	0.13 0.27 0.35	0.54 0.62 0.67
No. II b.p. 51～60°C. at 15 mm.	0.13 0.27 0.36	0.53 0.61 0.86……α-pinene
No. III b.p. 40～50°C. at 10 mm.	0.13 0.27 0.36	0.47 0.66 0.75……d-limonene
No. IV b.p. 51～60°C. at 10 mm.	0.28 0.37 0.47	0.67……p-cymene 0.75
No. V b.p. 41～50°C. at 5 mm.	0.36 0.46	0.66 0.75
No. VI b.p. 51～60°C. at 5 mm.	0.37……linalool 0.47 0.54……1 : 8.cineol	0.67 0.75
No. VII b.p. 50～60°C. at 3 mm.	0.27 0.36……linalool 0.46	0.54……1 : 8-cineol 0.66 0.75
No. VIII b.p. 61～70°C. at 3 mm.	0.18 0.27 0.42	0.52 0.66
No. IX b.p. 71～80°C. at 3 mm.	0.27 0.36 0.45……carvone	0.52 0.66

No. X　b.p. 81～90°C. at 3 mm.	0.23……geraniol 0.35	0.46……carvone 0.66
No. XI　b.p. 91～100°C. at 3 mm.	0.23……geraniol 0.35 0.57	0.86
No. XII　b.p. 101～110°C. at 3 mm.	0.29 0.46	0.68 0.85
No. XIII　b.p. 110～120°C. at 2 mm.	0.68 0.81	

即ち chromatostrip にかけ，α-pinene，d-limonene，linalool，1：8-cineol，P-cymene，geraniol の存在を明かにした。

総　　括

1. 重炭酸ソーダ可溶区分より蟻酸，醋酸，プロピオン酸，酪酸，バレリアン酸，の存在を明かにした。
2. 苛性カリ可溶，重炭酸ソーダ可溶区分よりミリスチン酸の存在を確認した。
3. カーボニル区分は furfural 特有反応であるアニリン醋酸反応陽性にして，furfural の存在を確認した。
4. テルペン区分は分溜して，各区分は chromatostrip にかけ，α-pinene，d-limonene，P-cymene，1：8-cineol，linalool，carvone，geraniol の存在を明かにした。
5. phenol 区分は paper chromatography にかけ P-cresol の存在を明かにした。

本研究の進展に当り終始御懇切に御指導賜つた九大富山教授、東大柴田教授に深謝する。

文　　献

1) 片山輝久，富山哲夫；日水会誌 17，122（昭 27).
2) 片山輝久；日水会誌 19，793（昭 28).
3) J.G. Kirchner, J.M. Miller and J.F. Keller; *Anal. Chem.* 23, 420 (1951), ibid., 1107 (1953).
4) 片山輝久；日水会誌 21，412（1955).
5) 井上吉之，野田万次郎；日本農芸化学会誌 24，29（1951).
6) W.L. Iudefeind, E.E. Reid; *J. Amer. Soc.*, 42, 1042 (1920).
7) F.R. Richard; *J. Amer. Soc.*, 72, 5782 (1950).
8) D.L. Bardy; *J. Chem. Soc*,. 756 (1931).
9) 片山輝久；日水会誌 21，416（1955).

貝類廢棄部の利用に関する研究—I.
鶏の生長及び産卵に及ぼす効果*

富山哲夫・米 康夫・加藤嘉太郎・苅田 淳
（九州大学農学部水産化学教室） （九州大学農学部畜産学教室）
小柳武夫・内田正五郎・加藤五郎・田中佐朔
（福岡県種鶏場） （福岡県有明海水産試験場）

Studies on Utilization of Wastes in Processing Shell-Fish—I.
Effect on Chick Growth and Egg Production.

Tetuo TOMIYAMA, Yasuo YONE, Yoshitaro KATO, Jun KANDA,
Takeo KOYANAGI, Shogoro UCHIDA, Goro KATO and Sasaku TANAKA

The present paper deals with the effect of boiled extracts of *Venerupis philippinarum* (I), *Pecten laqeatus* (II), *Mactra sachalinensis* (III), and *Anadara inflata* (IV) upon chick growth, egg production, weight of anterior hypophysis and testis, and length of humerus and femur.

All the boiled extracts given at a 3.6 % dry basis level showed the same growth promoting effect as the fish meal at 20 % level (Table 1). The difference in weight of anterior hypophysis between the chicks fed the boiled extract of (I) or (II) and the control chicks fed only all-vegetable protein ration was significant at 5 % level (Table 2). The rate of egg production in one-year old hens showed a marked response to a supplementation of boiled extract of (I) at 3.6 % level (Table 3). In case of 5—month old hens, extracts of (I) and (IV) at a 3.6 % level were as effective as the fish meal of a 20 % level to an earlier start of egg production and to raise the egg production rate (Table 4).

I. 緒 言

わが国には 1952 年の統計によると年産 1,888 万貫に達するアサリが生産されている。食用に供する場合にはなま剝よりゆで剝の方が多いので，その際にえられる煮汁は莫大な量に達する。アサリ煮汁中には生貝全体の約 1.4 % のエキス成分が移行するので，乾物として約 26 万貫の資源が年々廃棄されていることになる。アサリ以外の貝類についても同じ様な未利用部が考えられる。それ故にこれを利用して蛋白栄養資源の確保に資する目的をもつて本研究に着手した。

米国では Fish soluble を養鶏，養豚に利用した場合の効果については最近多数の研究があるが，貝類煮汁についてのこの種の研究はない。依て著者等は先づ福岡県に饒産するアサリ (*Venerupis philippinarum*).，イタヤ貝 (*Pecten laqueatus*)，ウバ貝 (*Mactra sachalinensis*) 及びアカ貝 (*Anadara inflata*) 等の煮汁が鶏の生長及び産卵率にどの程度有効であるかについて検討した。なお従来この種の研究では鶏の生長，産卵率或は孵化率等の外面的観察だけに限つた数値の報告が多いが，本研究では脳下垂体前葉，生殖腺重量，骨長等をも測定することにより APF の作用機構についても探究した。

II. 実 験 方 法

1955 年 4 月 11 日受理
* 本報告の大要は昭和 27 年 4 月東京に於ける日本水産学会大会に発表した。

1. **煮汁の製造及び濃縮**： イタヤ貝煮汁 ： 約 500 *L* の淡水の熱湯にイタヤ貝を順次に加え，煮汁の量が大約 500 *L* を保つように時々湯を添加しつゝ，4,500 *kg*（煮熟貝柱 200 *kg*）を処理した。この煮汁の内 30 *L* を約 70°*C* で減圧濃縮してシラツプ 5.0 *kg*（乾物 3.61 *kg*）を得た。収量は貝全体に対し 1.33 %，貝柱に対して 30 % に当る。

ウバ貝煮汁： 業者よりえた煮汁（比重 1.18 *Be* 22°）30 *L* を濃縮し，シラツプ 8.4 *kg*（乾物 2.22 *kg*）をえた。

アサリ及びアカ貝煮汁： 当業者のゆで剝身製造時に副生した煮汁を減圧濃縮釜を用いて約 70°*C* で濃縮したシラツプである。

なお煮汁製造試験を実験した。熱湯 5 *L* にアサリ 20.4 *kg* 或はアカ貝 19.1 *kg* を徐々に加え処理した結果，貝殼はアサリ 8.9 *kg*，アカ貝 9.8 *kg*，貝肉はアサリ 3.4 *kg*，アカ貝 3.9 *kg*，煮汁はアサリ 8.88 *L*，アカ貝 7.43 *L* をそれぞれ得た。この煮汁を約 70°*C* で減圧濃縮してアサリシラツプ 538 *g*（乾物 297 *g*）及びアカ貝シラツプ 435 *g*（乾物 222 *g*）を得た。この結果から煮汁に移行する固形分はアサリの場合，貝全体に対し 1.46 %，アカ貝の場合 1.16 % であり，乾燥剝身に対しては，アサリでは 42.9 %，アカ貝では 32.7 % の多量に達している。各煮汁濃縮物の化学的組成を Table 1 及び 3 の脚註に示した。

2. **育雛試験**： 供試鶏は 1952 年 8 月 16 日に孵化した白色レグホン種の ♂ 雛である。1 区は 13 羽として，室内においた金網底をもつバッタリーに収容した。9 月 24 日より 11 月 19 日まで飼養管理し，毎週給餌前に体重を測定した。試験区には Table 1 の脚註に示した基本飼料 A に乾物として 3.6 % の試料を添加したものを与えた。対照区には試験区の粗蛋白量に近似させるために基本飼料 A に 3.5 % の大豆粕を添加した基本区と魚粉 20 % を含む基本飼料 B を与えた標準区とを設けた。いづれの区にも風乾飼料の 30～60 % の大根葉或いは龍舌菜を混和して給与した。給餌量は常に基本区と同一にし paired feeding の方式をとつた。なお試験終了後，試験雛を屠殺し，脳下垂体前葉及び睪丸の重量，上腕及び大腿骨の長さを計測した。

3. **産卵試験**： この試験は次に示すように 2 年鶏及び 1 年鶏について行つた。試験 (1) では 1950 年春孵化した白色レグホン種の内で 1 年間の産卵検査の結果，200～220 個を示したもののみを選び，5 羽を 1 区として，1951 年 12 月 4 日より 1952 年 3 月 20 日まで飼養管理した。なお供試鶏は実験開始迄は Table 3 の脚註に示した魚粉を含む基本飼料 C で飼育した。

試験 (2) では 1951 年 8 月 23 日に孵化した白色レグホン種の ♀ 雛を魚粉を含まない基本飼料 D 及び緑餌で 3 ケ月間飼育した後，発育度の平均した健康雛を選び，8 羽を 1 区として，1952 年 1 月 22 日より 3 月 20 日まで飼養管理した。

いづれの試験に於ても試験鶏は戸外の三階造りのバッタリーに収容し，試験区には基本飼料 D に乾物として 3.6 % のアサリ及びアカ貝の煮汁を添加したものを与えた。他方試験区の蛋白量に近似させるため大豆粕を 3.5 % 増補した基本区と魚粉を含む基本飼料 E を与えた標準区とを設けた。なお給餌量は 1 日 1 羽当り大約 120 *g* とした。

Trap nest の準備がなかつたので，各個体の産卵数は測定できなかつたが，1 区の総産卵数と 2 月 7 日より 3 月 20 日までの卵重量を測定した。また試験 (2) では産卵開始期をも記録した。

III. 結 果 及 び 考 察

A. 鶏雛の生長に及ぼす効果

各区の平均体重増加は Table 1 に示す通りで，8 週間の飼育結果では基本区に対しウバ貝区，標準区，イタヤ貝区及びアサリ区の順に差を生じた。即ち之等の試料はいづれも雛の生長促進に有効であり，しかも試験区の蛋白量は魚粉 20 % 添加した標準区の蛋白量より約 2 % 少かつたに拘らず標準区と近似の効果を示した。特に注目される点は試験区では基本区と同一量の飼料を摂つたにも関らず，より大きな増重を示したことであつて，煮汁の有効成分は飼料効率即ち飼料の体内に於ける利用率を向上させたことがわかる。

なお，試験終了後，試験雛を屠殺し，脳下垂体前葉及び睪丸の重量，上腕及び大腿骨の長さを計測した。その結果は Table 2 に示した通りで，睪丸重量は変異が極めて大で比較し難く，また骨長も差が認められ

なかつた。然し脳下垂体前葉の重量はアサリ区及び標準区は基本区に対し5％の危険率で有意の差が認められた。ウバ貝区及びイタヤ貝区は生長が優れていたにも拘らず，脳下垂体前葉重量は基本区と有意の差が認められなかつた。この点については更に検討する必要がある。

Table 1. Growth response of male chicken to boiled extracts.

No. of chicks	Supplements	Amt. of supplements per 100 g diet. Dry basis	Basal diet		Average gain in body wt. (gm)					Gain % of control
			Kinds[4]	Crude protein %	Initial	2 wk	4 wk	6 wk	8 wk	
12	Ubagai[1]	3.7	A	17.9	190	167	281	513	747	133
11	Itayagai[2]	3.6	A	17.2	167	143	243	448	678	121
12	Asari[3]	3.6	A	17.5	178	168	296	420	642	115
10	None[5]	—	A	18.2	173	159	218	425	560	100
7	Fish meal	20.0	B	19.6	135	176	314	415	707	126

1) *Mactra sachalinensis* : moisture 25.7 %, crude protein (dry basis) 20.7%, salt (dry basis) 55.8 %. 2) *Pecten laqueatus* : moisture 27.8 %, crude protein (dry basis) 23.0 %, salt (dry basis) 50.7 %. 3) *Venerupis philippinarum* : moisture 28.7 %, crude protein (dry basis) 33.1 %, salt (dry basis) 44.0 %. 4) Basal diet A used was composed of corn 50, wheat embryo 20, wheat bran 10, rice bran 5, soybean meal 15, NaCl 0.5, $CaCO_3$ 3. Basal diet B : corn 50, wheat embryo 15, wheat bran 10, rice bran 5, fish meal 20, NaCl 0.5, $CaCO_3$ 3. Both diets were supplemented radish- and *Lactica indica*-leaves at 30～60 per cent level. 5) To equalize the protein-content, 3.5 per cent level of soybean were added.

Table 2. Response in several organs of chicks fed the boiled extracts.

	Ubagai	Asari	Itayagai	None	Fish meal
No. of chicks	12	12	10	10	7
Anterior hypophysis (g)	7.0±0.9*	8.0±1.2	7.6±1.3	6.7±1.1	8.1±0.75
"t" test+		2.6	1.6		2.9
Testis (g)	307±93	388±64	409±124	423±316	563±304
Humerus (cm)	7.4±0.3	7.2±0.6	7.1±0.3	7.1±0.5	7.1±0.5
Femur (cm)	8.0±0.3	7.7±0.5	7.6±0.4	7.6±0.5	7.6±0.6

* Standard error + $n=15$, $\varepsilon=0.05$, $t_0=2.131$. $n=20$, $\varepsilon=0.05$, $t_0=2.086$

Table 3. Response in weight and production of eggs from two-year old hen fed the boiled extracts.

No. of chicks	Supplements	Amt. of supplements per 100 g diet. Dry basis	Basal diet		Egg production[4]		Egg wt. (g)[5]	
			Kinds[3]	Crude protein %	Total number	%	Total	%
5	Asari	3.6	D	20.2	251	125	5360	109
5	Akagai[1]	3.6	D	20.6	201	100	5314	108
5	None[2]	—	D	20.9	200	100	4909	100
5	Fish meal	20.0	E	20.6	173	86	4014	82

1) *Anadara inflata* : moisture 35.6 %, crude protein (dry basis) 42.8 %, salt (dry basis) 29.8 %. 2) To equalize the protein-content, 3.5 per cent level of soybean were added. 3) Basal diet C used was composed of corn 50, wheat bran 15, rice bran 15, fish meal 20, NaCl 0.5, $CaCO_3$ 3. Basal diet D was composed of corn 40, wheat bran 20, rice bran 20, soybean meal 20, NaCl 0.5, $CaCO_3$ 3. Basal diet E was composed of corn 40, wheat bran 20, rice bran 20, fish meal 20, NaCl 0.5, $CaCO_3$ 3. All the birds were fed the basal diet C before the experiment. All the diets were supplemented with the leaves shown in Table 1. 4) Dec. 4 '51～Mar. 20 '52 5) Feb. 7 '52～Mar. 20 '52

Table 4. Response in weight, number and date of starting egg production from one-year old hens fed the boiled extracts.

No. of chicks	Supplements	Amt. of supplements per 100 g diet. Dry basis	Basal diet		Egg production[2]		Egg wt.[3] (g)		Date of starting egg production
			Kinds	Crude protein %	Total number	%	Total	%	
8	Asari	3.6	D	20.2	138	114	5852	121	Feb. 7
8	Akagai	3.6	D	20.6	185	153	7343	151	Feb. 3
8	None[1]	—	D	20.9	121	100	4843	100	Feb. 6
8	Fish meal	20.0	E	20.6	194	160	6955	143	Jan. 22

1) To equalize the protein-content, 3.5 per cent level of soybean were added. 2) Jan. 22. '52～Mar. 20 3) Feb. 7. '52～Mar. 20

All the birds were fed the basal diet D for 3 months before the experiment.

B. 産卵率に及ぼす効果

（1） 二年鶏の産卵率向上効果： 産卵数及び卵重量を計量した結果は Table 3 に示す通りで，アサリ区は食塩の過多のために試験期間中軟便を続けていたに関らず，産卵率は高く，卵重量は大であつた。アカ貝区の産卵数は基本区と差が認められなかつたが，後期の卵重量は著るしく大で基本区を凌駕した。魚粉を含む標準飼料区は予期に反して全く効果が認められなかつたが，試験2で著るしき産卵率向上効果を示したのは使用魚粉の APF 含量が異つていたためか或は試験鶏の能力が不揃であつたためかと思われる。

（2） 一年鶏の産卵開始期並に産卵率に及ぼす効果： 産卵数及び卵重量を計量した結果及び産卵開始期は Table 4 に示す通りで，アサリ区の産卵数及び卵重量は基本区を凌駕し，明らかに産卵率向上効果を示したが，産卵開始期は基本区と同じであつた。しかしアカ貝区は基本区より僅かに早く産卵し始め，産卵数及び卵重量は基本区のそれを遥かに凌駕した。他方魚粉を含む標準区は基本区より2週間前から産卵し始め，顕著な産卵率向上効果を示した。

なお二つの産卵試験を比較すると，試験(1)の各試験区の効果は試験(2)の各区の効果よりそれぞれ劣つた。この原因については次のような理由があげられる。即ち試験(1)の供試鶏は試験開始前約1年間魚粉を含む普通飼料を与えていたので，体内に多量の APF を蓄えていたと考えられるが，試験2の供試鶏は孵化後直ちに APF 欠乏飼料を与えたため，体内に APF が欠乏していたと考えられる。従つて二つの試験の効果の差は供試鶏の体内 APF の多寡によつて生じたのであろう。

IV. 総　　括

1. アサリ，ウバ貝及びイタヤ貝の煮汁濃縮物は乾物として 3.6% を植物性の基本飼料に添加することにより鶏雛の生長を著るしく促進した。その効果は魚粉 20% を含む標準飼料の効果と同程度であつた。

2. 育雛試験の雛の脳下垂体前葉重量をみると，アサリ煮汁区と基本区との間には有意の差が認められた。

3. アサリ煮汁濃縮物を基本飼料に乾物として 3.6% 添加したものは，白色レグホン種の二年鶏の産卵率を著るしく高めた。

4. アカ貝煮汁濃縮物を基本飼料に乾物として 3.6% 添加したものを一年鶏に5ケ月間与えると，魚粉を含む標準飼料と同様に産卵開始期が早くなり，また産卵率は向上した。アサリ煮汁 3.6% 添加区も多少劣るが産卵率を向上した。

終りに本研究は昭和 26 年度の科学試験研究費により実施したものである。試料の調製及び飼養管理に尽力された菅原憲典，奥山俊司，土井良平次郎，行徳志信，松尾新一，佐伯種敏の諸氏に深謝の意を表する。

貝類廢棄部の利用に関する研究—II. 鶏の生長及び産卵率に及ぼすアサリ煮汁の効果*

富山哲夫・米　康夫
(九州大学農学部水産化学教室)
加藤嘉太郎・岡本正夫・山岡　誠
(九州大学農学部畜産学教室)
小柳武夫・内田正五郎
(福岡県種鶏場)
村上幸雄・田中佐朔
(福岡県有明海水産試験場)

Studies on Utilization of Wastes in Processing Shell-Fish—II. The Effect of the boiled Extract of *Venerupis philippinarum* upon Chick Growth and Increase of Egg Production during the Molting Season.

Tetuo TOMIYAMA, Yasuo YONE, Yoshitaro KATO, Masao OKAMOTO, Makoto YAMAOKA, Takeo KOYANAGI, Shogoro UCHIDA, Yukio MURAKAMI and Sasaku TANAKA

A study has been made of the effect of the boiled extract of *Venerupis philippinarum* upon 6-month growth of chicks *fed ad libitum* and upon egg production during the molting season.

In growth assay were used female Single comb white Leghorn chicks hatched from eggs obtained from hens fed a normal diet. As shown in Fig. 1 the boiled extract given at 2~3% dry basis levels for 6 months showed a marked effect on the growth. The hens which had been fed practical ration containing fish meal were used for the egg production test. It has clearly been shown that the addition of the boiled extract at a 3.4 % dry basis level prevented a reduction in the egg production during the molting season and was able to cut the consumption of fish meal at least 10 per cent (Fig. 2 & Tabble 3).

I 緒　　言

著者等[1]は既にアサリ，アカ貝，イタヤ貝及びウバ貝の煮汁が鶏の生長促進，産卵率向上，産卵開始期の短縮等に有効なることを報告した。しかしその生長試験では paired feeding の方式をとり，しかも試験期間は比較的短期間であつた。またその産卵試験は最も産卵率の高い 12 月より 3 月迄の期間に行つた。従つて長期に亙つての自由摂餌による育雛試験の実施が望ましく，また産卵率の低下する換羽期の産卵に及ぼす効果を知ることは産業的に重要である。更にまた養鶏用の所謂完全飼料には一般に 15~20% の魚粉を必要とするが，現在の魚粉の価格ではかように多量を使用することは経営上困難であるから，他の適当な APF の給源を用うることによつて魚粉の使用量を低減できれば，経営上極めて有利となるに違いない。

依て著者等は上記のような見地から本研究を行つた。その結果によるとアサリ煮汁の添加は初生雛より 7 ケ月の飼育に於て著明な生長促進効果を示し，また換羽期の産卵率低下を防止し，魚粉の節約のみでなく，魚粉の価値をも高めることが明かとなつた。

II 実験方法

1. アサリ煮汁濃縮物

当業者の製造したアサリ煮汁を有明海水産試験場で減圧濃縮したものである。その化学的組成は水分31.5 %，乾物中の粗蛋白質 34.9%，食塩 29.6% であつた。

1955 年 4 月 11 日受理　* 本研究は昭 27 和年度文部省科学試験研究費で支弁し，その大要は昭和 28 年 4 月東京に於ける日本水産学会大会に発表した。

2. 育雛試験

供試雛は 1952 年 6 月 17 日に孵化した白色レグホン種の♀で，60 羽から体重の揃った 20 羽を選び，10 羽を 1 区とし，6 月 23 日より 9 月 30 日迄飼育し，10月 1 日に各試験区の平均体重に近い雛を 5 羽づゝ選び飼育を継続した。なお 6 月 23 日より 9 月 3 日までは室内においた金網底をもつバツタリーに収容し，9 月 4 日以降は戸外の金網底或は竹格子底をもつバツタリーで飼育した。

試験区には 1952 年 6 月 23 日より 9 月 30 日迄は基本飼料に乾物として 3 %のアサリ煮汁濃縮物を添加し，10 月 1 日以後は乾物として 2 %を添加した。なお基本区には試験区と蛋白量を近似させるため大豆粕 3 %を添加した。基本飼料は 6 月 23 日より 9 月 30 日までは Table 1 に示した基本飼料Aを用いた。但し 9 月 4 日より 9 月 30 日までは葉酸，ビタミン K_3 及びレシチンの投与を中止し，基本飼料の 50% に相当する大根葉を与えた。10月 1 日以降は基本飼料 B を用い，緑餌としては大根葉，龍舌菜を与え，自由摂取とした。

Table 1. Composition of basal diet.

Basal diet	Corn	Soybean meal	Rice bran	Whea embryo	Wheat bran	$CaCO_3$	Manganized salt	Olive oil	Crude protein (%)
A*	51	25	10	10	—	3	0.5	1	18.0
B+	47	30	10	—	10	3	—	—	21.7

* Folic acid 4mg, 2-methyl-naphtoquinon 1mg, lecithine 10g and V.A 20,000 I.U, per Kg diet, were supplemented. Basal deit B was supplemented radish- and *Lactica indica-leaves* at a 50 per cent level.

3. 産卵試験

試験鶏は 1952 年 2 月 11 日及び 23 日に孵化した白色レグホンで，試験開始前 2 ケ月間は一般の成鶏用飼料で戸外に飼育したものゝ内，体重 1,300～2,000g の健康なもの 20 羽を選び，1 試験区に 5 羽を用いた。底部を竹格子にした戸外のバッタリーに収容し，1952年 7 月 8 日より試験飼料の投与を開始した。7 月 12 日には各区とも約半数が産卵を開始したので産卵数の測定を始め，10月 31 日迄継続した。なお各個体の産卵能力は不明であるから，Trap nest を用いて各個体の産卵数を求め，駄鶏は産卵率の計算から除外した。

試験区としては魚粉 20% 含有の標準区，魚粉を 10% としてアサリ煮汁 5 %添加した区，魚粉を 5 %としてアサリ煮汁 5 %添加した区及び大豆粕 24% 含有の APF を含まない区を設けた。

アサリ煮汁濃縮物は適量の水にとかし試験配合飼料中に均一に混和して与え，投餌量は各区共 1 日 1 羽当り 120g とした。なお各試験区の蛋白含量を近似させるためにアサリ煮汁 5 %—魚粉 5 %区のみに大豆粕を 5 %添加した。また各試験区共大根葉及び龍舌菜を飼料の 17% 相当量与えた。各試験区の飼料配合率及び蛋白含量の詳細は Table 2 に示した。

Table 2. Compositon of diet used.

Groups of expt.	Fish meal	Corn	Wheat bran	Soybean meal	Salt	Boiled extr.	Crude protein (%)
Fish meal (F.M)	20	40	40	—	0.5	—	19.1
Extr. 5%+F.M 10%	10	45	40	—	—	5	15.9
Extr. 5%+F.M 5%	5	45	40	5	—	5	15.9
Soybean meal	—	40	40	24	0.5	—	21.5

All the diets were supplemented radish- and *Lactica indica*-leaves at a 17 per cent level.

Ⅲ 結果及び考察

A. 生長に及ぼす効果

供試鶏 5 羽の内，各区共それぞれ 1 羽ずゝ試験期間中に死亡したので，4 羽の平均生長曲線を Fig. 1 に示した。アサリ煮汁区の生長は 1 週より基本区の生長を凌駕し，飼育開始後35日後（7 月 28 日）の増加体重比率は基本の 100 に対し 129，114 日（10 月 15 日）後は 135 であり，その生長促進効果は顕著であつた。なお生長の極限に近ついた 224 日後（1953 年 2 月 1 日）

は 114 で，なお体重差が認められた。

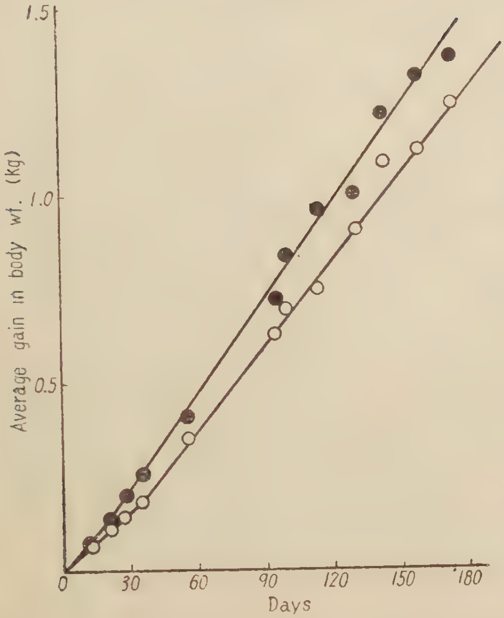


Fig. 1 Growth response of chicks to boiled extract of *Venerupis philippinarum* at 2～3% level.
● extract of *Venerupis philippinarum*.
○ no supplement.

先ず産卵中止日数について比較すると，アサリ5%—魚粉 10% 区が 43 日で最も小さく，アサリ5%—魚粉5%区が 98 日，魚粉 20% 区が 141 日，大豆粕 24% 区が 184 日であつて，アサリ煮汁の効果が顕著であつた。

全試験期間中の産卵率はアサリ5%—魚粉 10% 区が最高で，アサリ5%—魚粉5%区がこれに次ぎ，魚粉 20% 区及び大豆粕 24% 区は遙かに劣り，第1位のものの 81% に相当する。換羽期間，即ち試験開始後8週より 14 週までの産卵率をみると，試験区の優劣は更に著るしく，アサリ5%—魚粉 10% 区及びアサリ5%—魚粉5%区が最も優り，魚粉 20% 区は蛋白含有量が前2者に比し多少多いにも拘らず産卵率は遙かに劣り，また蛋白含量の最も多い大豆粕 24% 区は極めて低値で，第1位のものの 36% にしか達しなかつた。こゝに注目される点はアサリ煮汁を添加した区ではいづれも換羽期間の産卵率は全期間の産卵率と大差がなかつたのに対し，魚粉区及び大豆粕区では換羽期間の産卵率は全期間の産卵率より著しく低下し，アサリ5%—魚粉 10% 区の産卵率に比し約36～50%にしか達しなかつた。

またこの換羽期間中の産卵率低下の程度は換羽の程度と並行することが飼養中観察された。かようにアサリ煮汁濃縮物を飼料の5%添加するのみで，少くとも魚粉 10% の節約ができるだけでなく産卵中止日数は短縮され，特に換羽期の産卵率低下が防止される点は経営上重要視されねばならない。たゞこゝに疑問に思われる点は，魚粉のように APF を含むと思われるものが換羽期の産卵率低下を防止する効果の低かつた事実である。これは恐らくは魚粉の有効成分の大部分が魚粉製造中煮汁及び圧搾汁中に失われるので，原料の

アサリ煮汁濃縮物の B_{12} 含量を Euglena 法で測定した結果，乾物 100g 中 234 μg で基本飼料 100g に 7.02 μg の B_{12} を与えたことになる。他方アサリ煮汁の APF を活性炭で分別した結果（次報参照）によると，B_{12} 以外に未知の生長因子の存在が知られたので，アサリ煮汁添加による生長促進はこれ等因子の綜合的作用によるものと推察される。

B. 換羽期の産卵率低下防止

産卵試験の結果は Table 3 及び Fig 2 に纒めた通りである。産卵効果を時期的に解析するために，10日間以上産卵を中止した日数（産卵中止日数と仮りに呼ぶ），全試験期間中の産卵率及び全般に換羽が観察された期間中（9月6日より 10 月17日迄）の産卵率を算出した。

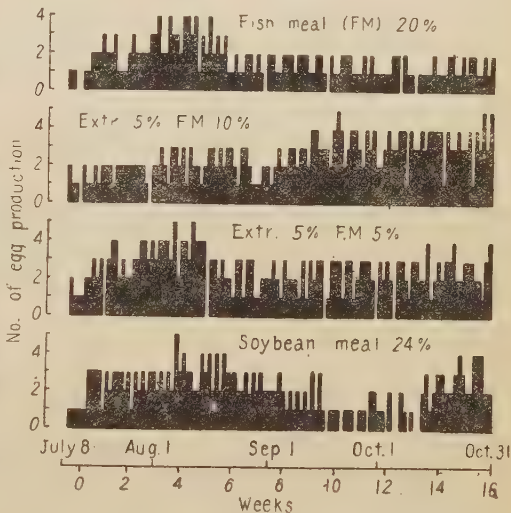


Fig. 2 Change in egg production during molting season.

Table 3. Biweekly change of egg production in each experimental group.

Supplements	No. of chicks	Biweekly production of egg 0～2	2～4	4～6	6～8	8～10	10～12	12～14	14～16	Total number (%)	8～14wk egg producton number(%)	Date of start of egg production	Days of no egg production
Fish meal 20%	923	10	10	9	8	8	5	4	11	195 (43.5)	55 (32.7)	VII/ 9	0
	924	10	9	7	0	0	2	1	0			VII/ 8	73
	926	0	10	9	11	11	12	11	10			VII/26	0
	977	6	9	10	1	1	0	0	0			VII/14	68
Extr. 5% Fish meal 10%	2079	1	2	1	0	3	6	11	11	292 (52.1)	136 (64.7)	VII/18	33
	907	13	11	13	7	11	13	12	10			VII/ 8	0
	1530	0	4	10	11	11	5	2	3			VIII/1	21
	909	10	11	8	8	13	9	10	11			VII/ 8	0
	1586	0	0	0	0	6	11	13	11			IX /10	0
Extr. 5% Fish meal 5%	918	10	12	4	0	0	0	8	10	283 (50.5)	93 (44.2)	VII/ 9	53
	919	10	8	7	10	10	9	9	10			VII/ 9	0
	920	8	8	7	1	1	1	0	1			VII/13	69
	921	0	11	12	12	11	12	8	10			VII/28	0
	922	5	11	10	7	8	10	6	6			VII/20	0
Soybean meal 24%	939	11	8	1	0	0	0	0	7	236 (42.1)	49 (23.3)	VII/11	75
	940	12	13	12	8	0	2	5	12			VII/ 9	24
	941	11	12	11	10	6	0	1	0			VIII/14	46
	942	0	2	8	3	6	9	5	12			VIII/7	12
	943	0	2	11	11	8	1	6	10			VII/ 6	27

The renewal of feather was observed to take place in each group from 8- to 14-weeks, and the degree of the renewal ran parallel with decrease in egg production.

種類，鮮度，煮熟方法，圧搾程度等によつて魚粉中の有効成分量が一定しないことに原因するであろう。かように考えると煮熟及び圧搾の充分な従来良質の魚粉とされていたものが却つて前記のように有効性を示さないことが理解される。従つて最近ヨーロッパでは煮汁及び圧搾汁を魚粉に混合した Whole fish meal が販売され始めた。かような見地から見ると，この有効成分を豊富に含むアサリ煮汁は魚粉の節約のみでなく魚粉価値を高める意味からも高く評価されるべきであろう。

Ⅳ 総 括

1. アサリ煮汁を乾物として2～3%添加した飼料を初生雛に6ヶ月間給与すると，著明な生長促進効果がみられた。

2. アサリ煮汁濃縮物の B_{12} 含量を Euglena 法で測定した結果，乾物 100*g* 中に 231 μ*g* であつた。

3. 1952年2月孵化の白色レグホン種を産卵開始直前の7月初めより 10 月末迄 16 週間飼養して，産卵率の変動を比較検討した結果，アサリ煮汁濃縮物を添加した場合には換羽期の産卵率低下が防止された。また試料5%（乾物として 3.4%）の添加により少くとも 10% 程度の魚粉の節約ができるようである。

文 献

(1) 富山哲夫外七名：日水誌 21，838 (1955)

戸外乾燥における魚肉温度について—I.

丸一禎蔵・島津禎彦・日野佳明
（島根県水産試験場）

Change of the Muscle Temperature of Fish During the Course of Drying—I.

Teizo MARUICHI, Yoshihiko SHIMAZU and Yoshiaki HINO

In the case of outdoor drying, the quality of dried fish products chiefly depend upon environmental conditions. Particularly air temperature and solar irradiation has remarkable effect on the change of muscle temperature of products in drying process.

Because of the paucity of literatures in this respect, relation between muscle temperature of fish and meteorological condition has been examined for the samples of sardine which were prepared by spliting along belly side as done in commercial production. As shown in Fig. 1 to Fig. 9, the muscle temperature was found always higher than that of atmospheric temperature, possibly owing to the heat of solar irradiation. Therefore, caution must be paid to prevent the rise of temperature of fish for obtaining better quality of dried fiish, especially in summer time.

水産物を戸外にて乾燥する場合，その製品の品質は，その際の気象条件に左右される。特に気温，日射等に原因すると考えられる魚肉温度の上昇は，製品の品質に著しい影響を与えるようである。然るに，この点に関しては，川上氏[1]が戸外乾燥における魚体温度をあらわす式を発表しているにすぎない。私達は戸外乾燥における魚肉温度と気象条件との関係を 1953 年 11 月より約1ケ年に亘つて調査し，二，三結果が得られたので，こゝにその一部を報告する。

実験及び考察

マイワシ *Sardinia melanosticta* T. & S. を除頭，除内臓後腹開し，竹簀上に水平におき，小型水銀温度計を脊骨に沿つて魚肉に挿入し，これを日乾しつつ1時間ごとに魚肉温度，気温，湿球温度及び魚体重（乾燥歩留）を測定した。得た結果は第 1~9 図の如くである。

乾燥温度は製品の品質に大なる影響を与えるもので，温度が多少でも高過ぎると，たちまち肉質に変化を生じ，又色沢を損じる。通常，魚の素乾及び塩乾にては大約 25~30°C が適当であるといわれる[2]而して，私達の結果によると，戸外乾燥における魚肉温度は，季節，天候によつて異るが，常に気温より高く，十数度を上廻ることもしばしばである。私達の用いた試料は，肉の薄い開乾で，乾燥中，肉の温度が気温と大約同様になるようにも考えられるが，上記のように魚肉温度が気温よりも遙に高いのは日射熱に原因するものと考えられる。従つて，夏期等の如く，気温が高く，日射量の大である場合には，極力魚肉温度の上昇を防ぐ方法を講じて，魚肉を乾燥することが必要である。

Fig. 1~9. The change of the muscle temperature of fish during drying.

θ' : muscle temp. of fish, θ : atomospheric temp.
θ_w : wet bulb temp., W_o : initial weight (g.) of fish.
$r=W/W_o\times 100$ (%), W : weight (g.) of fish after t hours.

1955 年4月 14 日受理

$\overline{\theta'}=21.6°C$, $W_o=83.7$ g, $r=84$ %　　　$\overline{\theta'}=20.3°C$, $W_o=68.9$ g, $r=80.5$ %

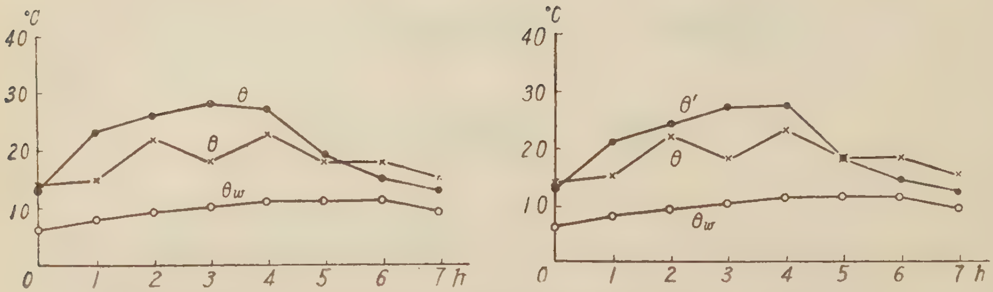


Fig. 1. Nov., 30th., 1953 ; cleary or cloudy ; $\overline{\theta}=18.5°C$, $\overline{\theta}_w=8.2°C$.

$\overline{\theta'}=27.5°C$, $W_o=28.2$ g, $r=71.3$ %　　　$\overline{\theta'}=28.1°C$, $W_o=25.3$ g, $r=72.7$ %

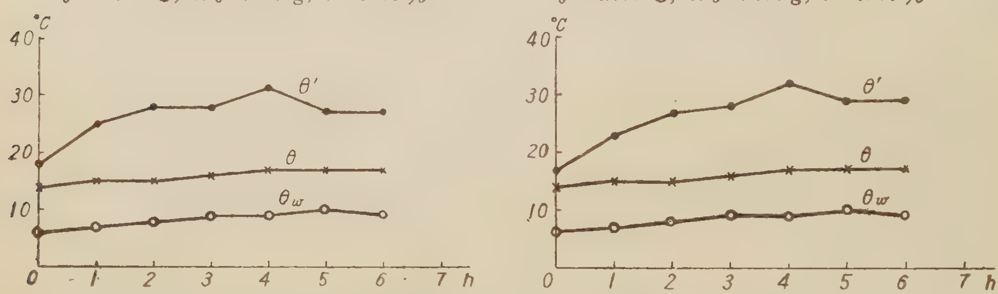


Fig. 2. Apr., 28th., 1954 ; cleary ; $\overline{\theta}=16.2°C$, $\overline{\theta}_w=8.5°C$.

$\overline{\theta'}=33.5°C$, $W_o=38.0$ g, $r=74.0$ %　　　$\overline{\theta'}=34.2°C$, $W_o=36.2$ g, $r=70.5$ %

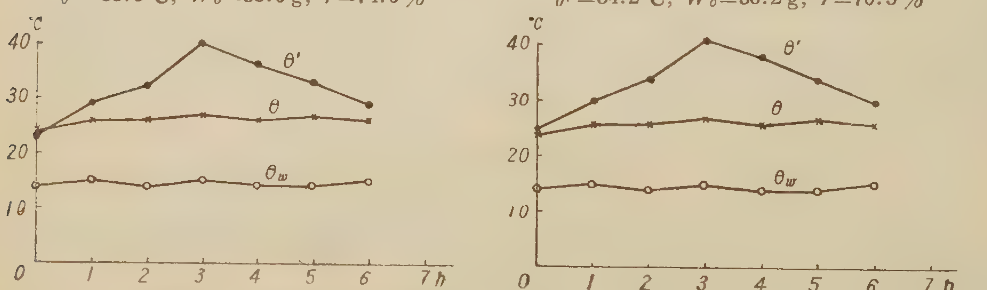


Fig. 3. May, 28th., 1954 ; cloudy ; $\overline{\theta}=26.2°C$, $\overline{\theta}_w=14.4°C$.

$\overline{\theta'}=33.4°C$, $W_o=40.5$ g, $r=73.6$ %　　　$\overline{\theta'}=33.3°C$, $W_o=40.0$ g, $r=72.8$ %

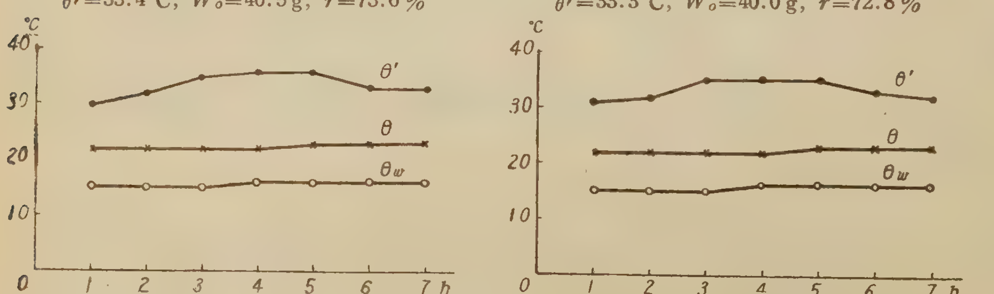


Fig. 4. June, 21 st., 1954 ; cleary ; $\overline{\theta}=22.4°C$, $\overline{\theta}_w=15.3°C$.

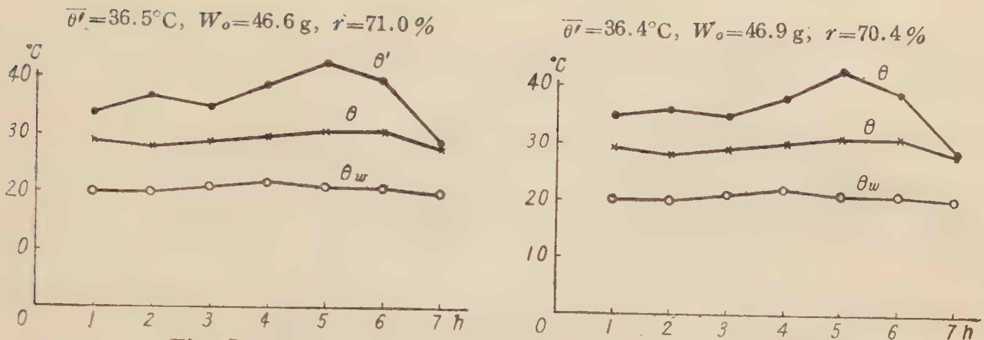


Fig. 5. July, 22 nd., 1954 ; cloudy ; $\overline{\theta}=29.4°C$, $\overline{\theta}_w=20.5°C$.

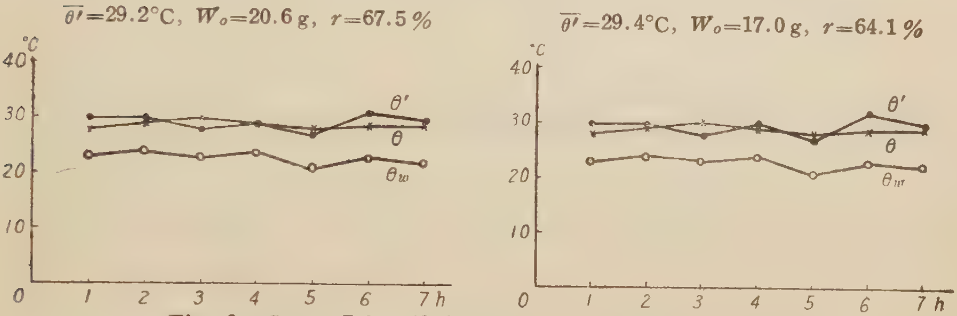


Fig. 6. Sept., 7 th., 1954 ; rainy ; $\overline{\theta}=28.8°C$, $\overline{\theta}_w=22.6°C$.

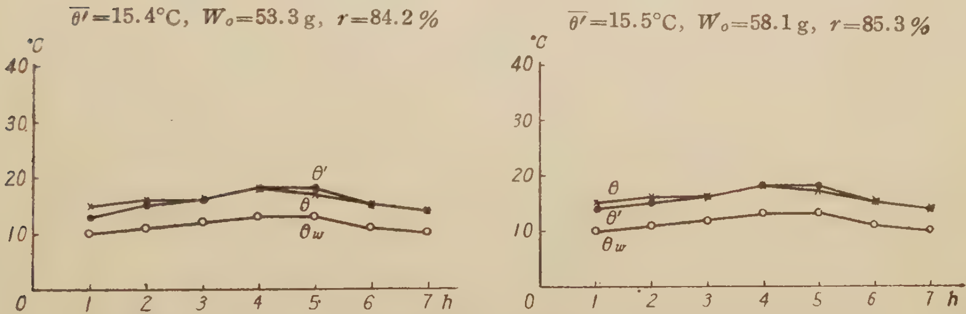


Fig. 7. Dec., 7 th., 1954 ; rainy or cloudy ; $\overline{\theta}=15.9°C$, $\overline{\theta}_w=11.3°C$.

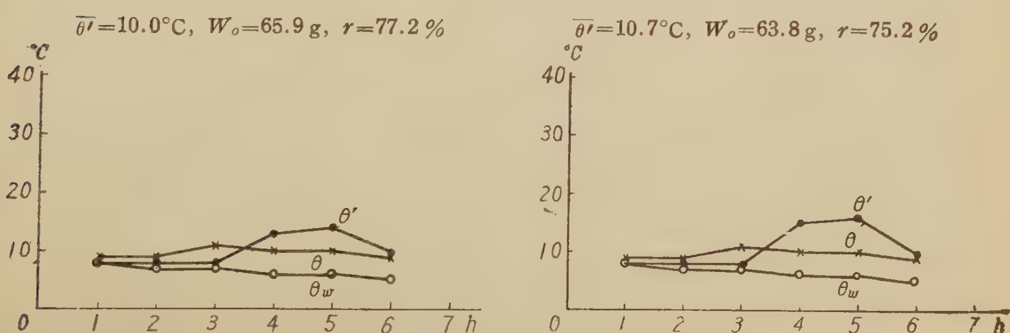


Fig. 8. Feb., 4 th., 1955 ; cleary or cloudy ; $\overline{\theta}=9.9°C$, $\overline{\theta}_w=6.2°C$.

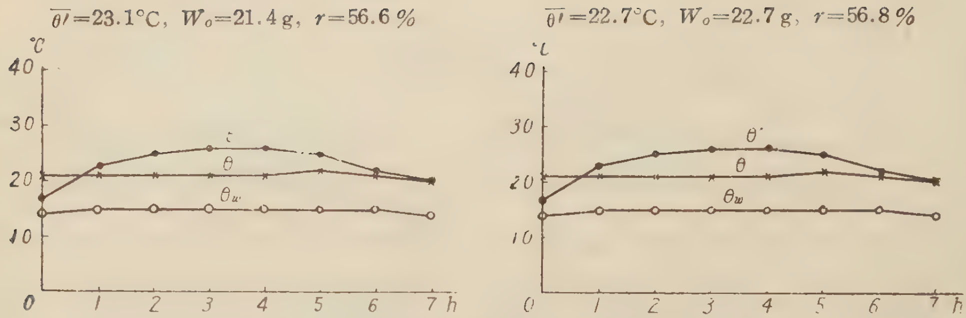


Fig. 9. Apr., 8 th., 1955 ; cloudy ; $\overline{\theta}$=21.1°C, $\overline{\theta}_w$=14.6°C.

終りに小型水銀温度計の長期借用を快諾された京都大学農学部水産学教室川上太左英先生に深謝する。

文　献

1) 川上太左英 : 日水会誌, **12**, 87, (1943).

2) 木村金太郎 : "水産製造全書", 上巻, 産業評論社, 東京, (1948), pp. 210.

ねり製品の保蔵の研究—III.
包装による含糖カマボコの保蔵効果

内山　均・天野慶之・横関源延
(東海区水産研究所)　(北海道区水産研究所)

A Study on the Preservation of Fish-cake—III.

Effect of Plastic Casing upon the Storage of Sugar-added Fish-cake

Hitoshi UCHIYAMA, Keishi AMANO and Motonobu YOKOSEKI

Various experiments have been conducted to prolong storage time of fish-cake by the help of chemical preservatives, such as nitrofurazone, dehydro-acetic acid and hydrogen peroxide etc, however, there were found too much difficulties left unsolved to apply them directly for daily practice of the industry.

E. NOGUCHI and S. HIGASA reported certain packaging materials are useful for the purpose of fish-cake preservation and stated that non-sugard fish-cake stuffed in polyethylene or vinyl chloride casing showed neither bacterial slime on their surface nor putrefactive odor after 7 day's storage.

In the present report, also the results of several experiments concerning the preserving effect of plastic casing for fish-cakes are described.

As will be seen in Table 1, very little increase in the amounts of volatile basic nitrogen, an index of spoilage, were found for non-sugared fish-cake which had been stuffed in polyethylene casing during 5 day's storage at 30°C.

Also similar results, as shown in Table 2, has been obtained for non-sugared fish-cake which was stored under anaerobic condition by eliminating oxygen from the medium with al kaline pyrogallol solution.

On the basis of above findings, it will be inferred that preservative effect due to plastic casing for fish-cake is chiefly dependent upon the extent of airtightness which can be attained when fish-cake is stuffed in these casing. But addition of some fermentable sugars was found to be as inadequate for the preservation of fish-cake by plastic casing, because such glucose and sucrose are known as very favorable carbohydrate source for accelerating the growth of some kinds of micro-organisms under anaerobic condition.

Therefore, in the case of sugared fish-cake, sole use of plastic casing or keeping in oxygen-free medium is not enough to expect complete preservation of the products.

Much production of lactic acid was observed for both samples of sugar added fish-cakes, which were preserved in polyethylene casings or under anaerobic condition. It is not so easy to avoid putrefaction of these sugared fish-cake products only by the aid of plastic casings.

E. F. GALE has already proved that occurrence of amino acid decarboxylation is likely assisted by the growth of micro-organisms under acidic enviroment. Much amounts of lactic acid produced and decrease is pH value of the product could be pointed out as the features of progress in putrefaction of sugar containing fish-cake products.

Meanwhile, in the course of spoilage of sugared fish-cake no appreciable increase in the amount of histamine was detected by colorimetry of diazo reaction, after isolating histamine with cotton acid succinate.

Moreover, in the sample of fish-cake added 100 mg per cent of histidine, histamine could not be produced in measurable amount as shown in Table 7.

1955年9月6日受理　(印刷費負担)　東海区水産研究所業績B第225号

Regulation of steaming temperature is one of the ways to prolong the storage period of fish-cake. If the steaming were adjusted to keep the temperature at the core of fish-cake above 75°C. preservative effect could be improved more than case in which temperature is held below 75°C

For the products which is processed by temperature below 75°C. at their core, considerable number of Gram-positive cocci were found, while in the products cooked above 75°C more spore bearing rods were detected than other forms of bacteria.

ねり製品を包装することは（例えば経木などにより）古くから行われてきているが，防腐の観点から検討されはじめたのは最近のことである。野口氏[1]は nitrofurazon を添加したカマボコを更にセロファンで包装することでかなりの効果をみとめ，日笠[2]氏もポリエチレンのフイルムを用いて，その保蔵効果が顕著であつたことを報告している。これらの効果は包装資材の耐湿性と関係があり，塩酸ゴム，ビニール等ではより以上の効果が期待できることを野口氏は附加えている。さきに筆者[3]の一人は，pyrogallol で嫌気的にした環境下にカマボコを放置して変質の度合をしらべ，包装効果は酸素分圧にも関係あることを述べたが，同様に P.K.W. STEINKE と E.M. FOSTER[4] 両氏は肝臓ソーセージを二重に包装した場合でも，ケーシングを通過する酸素によつて微生物が著しく内部に生育することを示唆した。

ところで，包装内の酸素分圧に包装による保蔵効果が関係するならば，醱酵性の糖を含む製品，所謂含糖カマボコを包装した場合は，おそらくその効果に相違を生ずるであろう。上記の諸研究では，専ら無糖カマボコが試験され醱酵性の糖を加えた製品については調べられていないので，カマボコ中の糖質の存否と変質との関係について二，三行つた実験結果をこゝに報告する。

I. 実　験　方　法

（イ） 乳酸は T.E. FRIEDEMANN 氏[5]法を用いた。含糖カマボコは多量の蔗糖が加つているため，予め硫酸銅による除糖の影響をしらべ，完全に除糖が行われたことを確認して行つた。

（ロ） 蔗糖の定量は逸見氏[6]による BERTRAND 変法を用いこの測定用試料の除蛋白には，神立氏[7]による sodium tungstate 法を応用した。BERTRAND 法は化学量論的[8]に正確さを欠く嫌いがあるが，小田原カマボコの如く，10 %も多量にふくまれる蔗糖の腐敗中の消長を検討するには，一応の目的は達せられるので，本法を採用した。

（ハ） histamine の定量は cotton acid succinate[9] 法により分離後 diazo 反応による比色法で COLEMAN 比色計を用いて測定した。

II. 実　験　結　果

（I） 無糖カマボコのポリエチレン包装及び嫌気的放置の場合の腐敗

サメ肉を主体とし，馬鈴薯澱粉 10 %，蔗糖無添加の茹カマボコを，煮熟後ただちにポリエチレンのケーシングに詰め，その揮発性塩基窒素を測定した結果，第1表の如き値が得られた。この量が製造直後 100 mg %を示すのは，サメ肉を用いた影響である。ポリエチレン包装区の値が5日後に於ても変化なく，無包装に較べて著しい相違のあることは，エソ肉を用いた日笠氏等の結果ともよく一致する。所謂無糖カマボコは，腐敗にさいして顕著に揮発性塩基窒素を形成することを木俣氏[10]も明かにしているが，この製品を包装によつて 30°C 5日後に至つても揮発性塩基の変化のないほど変質を防ぎ得たことは，ねり製品保蔵効果の上から注目すべきことと思われる。第2表は黒皮カジキに馬鈴薯澱粉 10%添加の無糖カマボコを，一つは pyrogallol 嫌気性に，一つは普通の大形シャーレに好気的に放置した場合の，8日後に於ける官能検査及び揮発性塩基窒素

Table 1. Changes in the amounts of volatile basic nitrogen of non-sugared fish-cake stuffed in polyethylene casing during 5 day's storage. 30°C mg%

store \ Days of storage	1	2	3	4	5
In casing	100	100	100	100	98
Without	100	120	250	250	560

Table 2. Effects of elimination of oxygen upon the storage time of fish-cake containing no sugar. 18°～23°C

Days of storage		Slime	Stench	Fit for food or not	NH_3-mg %	pH
0		—	—	fit	17.8	6.38
8	Aerobic storage	⧻	⧻	not	48.1	7.10
	Anaerobic storage	—	—	fit	19.6	6.48

の測定結果であるが，嫌気性放置区は好気性放置区に較べて揮発性塩基の増大が見られず，官能検査の結果もこれを裏ずける。このように，前述の諸氏が指摘した如く，無糖カマボコの場合，包装或は脱酸素状態にすることによつて，空気の流通を絶つことは保蔵の点から見て極めて有効だと筆者らも考える。

（2） 含糖カマボコの嫌気的放置及び包装した場合の腐敗

試料には小田原カマボコを用いた。白グチを主原料とし，約 10 %の蔗糖が添加されたものである。これを前回同様，一つは pyrogallol 嫌気的に，一方は好気的に放置し，乳酸及び pH を測定した結果が第3表である。嫌気性放置区は，好気性放置区に比較して乳酸の生成が著しく，pH の低下も速であつた。したがつて食用不能になる時期は，好気的の場合に較べて，嫌気的の場合はむしろはやめられる傾向となる。このことは，同じ含糖のカマボコを用いてポリエチレンで包装した場合にも，第4表に示す如く略ゝ同様の結果が得られ，包装によつても乳酸形成が増大されることが確認された。即ち，カマボコを包装して保蔵しようとするさい，原料の配合組成によつてその効果が著しく左右されることは明らかで，実施上注意さるべき点であると思う。

Table 3. Effects of elimination of oxygen upon the storage time of fish-cake containing sugar. 20°～24°C

Condition of storage	Days of storage	Lactic acid mg %	pH	Fit for food or not
Aerobic storage	0	21	6.8	fit
	1	15	6.8	〃
	2	20	6.8	〃
	3	40	6.5	not
	4	65	6.3	〃
	5	95	6.2	〃
Anaerobic storage	0	21	6.8	fit
	1	10	6.7	〃
	2	40	6.6	not
	3	60	6.3	〃
	4	155	5.7	〃
	5	205	5.7	〃

Table 4. Changes in the amounts of lactic acid of sugared fish-cake stuffed or not stuffed in polyethylene casing. 13～18°C

Stored	Days of storage	Lactic acid mg %
Without	0	22.1
	6	17.1
In casing	0	—
	6	94.1

（3） 含糖カマボコの加熱温度と保蔵性

包装の有無あるいは酸素除去の有無に拘らず，含糖カマボコの加熱温度を変えることで，保蔵性に異同があるかどうかを確かめる目的で，小田原カマボコについて，中心部の温度が 65°C より 85°C に至る間，5°C 間隔になるような製品を5種類作成し，各々を滅菌大形シャーレに入れ，9日間 17°～20°C に放置したのち，夫々の中心部について乳酸，pH，蔗糖を定量し，第5表の如き結果を得た。

Table 5. The effects of cooking temperature of the core on the preservation of sugared fish-cake.

17°～20°C

	Days of Storage					
	0	9				
		Cooking temperature in the core of fish-cake				
		65°	70°	75°	80°	85°
pH	5.99	4.83	5.90	5.95	5.90	5.98
Lactic acid mg %	836	1008	781	803	772	770
Sucrose %	5.00	2.20	5.10	5.00	5.10	5.00

この表から 70～75°C を境界として，高温処理したものは保蔵性が高まることがみられ，残存細菌[11]を検定すると，70°C 以下の場合はグラム陽性の球菌類が圧倒的であるに反して，この温度以上では芽胞を有する桿菌の割合が多くなることがみられる。即ち，加熱温度の低い場合は，球菌類が蔗糖を好適基質として増殖し，カマボコの腐敗が促進される結果となる。

（4） **含糖カマボコの腐敗と histamine 形成について**

細菌の脱炭酸酵素が，酸性培地に於て活性化されることは，E.F. Gale[12] 氏等により明らかにされ，魚肉を用いた木俣氏[13]の報告によっても，細菌の生育を阻止しない限り，pH 価の低い場合に脱炭酸作用は活性化されるとしている。すでに佐竹氏[14]はカマボコの腐敗中に生成する amine の消長を，ペーパークロマトグラフにより検討している。このように，脱炭酸して amine を形成することは，一種の中和の機構であると説明されている。含糖カマボコは腐敗にさいして，pH が低下することは前述の如くであり，脱炭酸作用には好適の条件を与えることになろう。ことに含糖カマボコを包装或は脱酸素の環境下に放置すると，乳酸形成の増大，pH の低下を来たすが，これが第二次的に細菌の脱炭酸作用を促すかどうかを検討する目的で，histamin を対称として以下の如き実験を行つた。

試料には前回同様，小田原カマボコを用いた。これを pyrogallol 嫌気的及び好気的に放置して，乳酸，pH，及び histamine を測定した結果，第6表の如き値が得られた。histamine は海砂でよくすりつぶした試料に，80％ methanol を加え，30分震盪器にかけた後，抽出液を濃縮して測定試料とした。表より明らかなように，嫌気的及び好気的放置の乳酸，pH は前回同様な結果が得られるが，histamine の形成は痕跡にすぎない。動物筋肉[15]中には，histamine が微量に結合状態で存在するとされているが，このカマボコの痕跡

Table 6. The production of histamine and lactic acid during 8 day's storage in the sugared fish-cake under aerobic or anaerobic condition.

25°C

Condition of storage	Days of storage	Lactic acid mg %	pH	Histamine mg %
Aerobic storage	0	10.8	7.17	Trace
	2	20.3	6.73	〃
	4	80.1	6.28	〃
	6	294.9	5.94	〃
	8	345.1	7.56	〃
Anaerobic storage	0	—	—	Trace
	2	58.4	6.68	〃
	4	178.0	5.13	〃
	6	275.8	4.84	〃
	8	163.0	4.72	〃

程度の histamine がそれに該当するかどうかは，なお吟味を要する点であるが，腐敗に伴つてこのものが増大されないことだけはこの結果から明かである。

腐敗中，histamine が増大されぬ理由については，二つの推定があげられる。まず，汚染細菌に histamine 形成能がないこと，第二は清水氏[16]も報告している如く，一般に白身の魚は histamine の含量が非常に少いか，全く含有しないということである。小田原カマボコでは，その上更に，原料魚である白グチを数回水晒して製造している関係上，カマボコ製品そのものに histamine の母体が僅少か，全く有しないことも腐敗中に histamine が増加しない理由に考えられるであろう。これらの点を検討する目的で，次のような実験を行つてみた。即ち，白グチを用いた小田原カマボコと同様な製品に， histidine を 100 mg %になるように添加した。これを前回同様，嫌気的及び好気的に放置して histamine を測定した結果が第7表である。

Table 7. The production of histamine during 5 day's storage in the sugared fish-cake added or not added histidine under aerobic or anaerobic condition by pyrogallol.

25°C

Histidine 100 mg %	Condition of storage	Days of storage	pH	Histamine mg %
Added	Aerobic	0	6.88	Trace
	Storage	5	6.78	〃
Added	Anaerobic	0	6.88	Trace
	Storage	5	6.59	〃
Not added	Aerobic	0	7.12	Trace
	Storage	5	6.75	〃

表より明かなごとく，人為的に histidine を添加した場合でも，腐敗に伴つて histamine の増大は認められなかつた。histidine 脱炭酸酵素は，基質，pH に特異的であると同時に，温度に対しても 25°C 附近に至適温度をもつ適応酵素だとされているが，この場合，一応腐敗に関与している細菌に histamine 形成能がない例とみていいように思われる。

Ⅲ. 考　　察

木俣氏[17]は無糖カマボコの腐敗細菌を季節的に検討し，主として *Micrococcus* に属する球菌及び *Serratia*, *Bacillus*, *Flavobacterium*, 並びに *Achromobacter* であり，一部を除いて，全て好気性の細菌が主に作用しているとしている。したがつて，無糖カマボコを包装したり，或は嫌気的に放置した場合，これらの細菌が酸素分圧との関係から，その生育を阻害* されるのは当然であろう。

澱粉は有芽胞の桿菌によつて，甚だしく汚染されていることは前報[18]に於て，或は木俣氏[19]により明かにされ，これがカマボコ製造工程中の熱に堪えて残存し，腐敗に影響することを述べた。ところで，第1，2表に於ける如く，また塩酸ゴムで包装し，一般に多量の馬鈴薯澱粉を添加して製造する市販の魚肉ソーセージは，澱粉中の汚染細菌が製品にかなり残存していると考えられるが，極めて貯蔵性がいいのである。これは前述の理由の如く，好気性の汚染細菌が包装することによつて resting の状態となり，これが保蔵性を高める原因となるものと思われるのである。

したがつて，無糖カマボコを包装して貯蔵しようとするさい，注意さるべきは，通気性の少ないケーシング**を選ぶこと，及び気密に肉詰することである。この意味で，今日一般に製造されている魚肉ソセージは加熱の問題と併せて，これらの条件を比較的よく満足しているものと思う。

通性嫌気性である無芽胞桿菌が，無糖カマボコより分離されているが，これらは熱抵抗が弱く，予かじめ

* 例えば J. Burrows "細菌学" 秋葉朝一郎，四方敬一訳，創元社 東京 (1952) 第1巻，pp 89.

** 前述の P.K.W. Steinke の報告では，通気性の少ない saran を推奨している。塩酸ゴムと共に良好なケーシングと思われる。

包装し，しかる後加熱する魚肉ソーセージ等の場合では，カマボコの加熱のさいに死滅されるものと思う。たとえ，加熱が不充分で残存した場合でも，かゝる細菌は偏性嫌気性細菌[10]の *Clostridium* 或は *Diplococcus* で見られるような含窒素化合物を基質とした醱酵を行うことは困難であろう。いずれとしても，無糖カマボコは，含糖カマボコより包装によつて保蔵しやすいとみてまちがいなかろう。

含糖カマボコの腐敗細菌は，無糖カマボコとちがつて *Streptococcus*, *Leuconostoc* 等の糖より酸を特異的に形成する細菌が主体的に作用していることを，木俣氏[21]が明かにしている。即ち，これらの細菌は典型的な homolactic fermenter に属する細菌である。したがつて，含糖カマボコを包装或は嫌気的に放置して空気の流通が阻害されれば，著しく乳酸の形成されるのは，むしろ当然のことであろう。細菌による乳酸の形成機構は，酵母，筋肉による乳酸形成と本質的には同じ過程をたどるとされ，また生物のもつ基本的な代謝とみなされているので，含糖カマボコの乳酸形成も恐らく同一視していいのであろう。

つぎに，含糖カマボコの乳酸形成の主な母体である蔗糖には，二，三の検討が必要であるように思う。即ち *Streptococcus*, *Leuconostoc* の如き球菌類は，sucrose に作用して dextran 或は levan[22] のような glucose polymer 或は fructose polymer を合成することが知られている。このさい，合成が起る一方では sucrose の構成単糖類のどちらか一方が遊離してくる。つまり，含糖カマボコに添加された蔗糖は，分解されつつ一方では dextran の如き粘稠性の多糖類の合成母体となり，これがネト形成に関係しているように思われる。そして，合成の副産物として遊離される単糖類が酸形成の母体となり得るように考えられるのである。事実，含糖カマボコの腐敗中の蔗糖の消長をみると，蔗糖の減少と共に単糖類の増加及び酸の増大が見られる。この点はネト形成機構の問題と併せて，含糖カマボコの保蔵の点からも重要と思われ，二，三追試中である。

カマボコの腐敗に伴つて，histamine が形成されないのは，第7表に示した如く，これに関係している細菌に histidine 脱炭酸酵素を欠くことに基因しているものと思う。E.F. GALE[23] 氏も球菌類には，その形成能が微弱であると報告しており，木俣氏[24] も histamine 形成細菌の分布は，かなり限ぎられたものの如くであることを報告している。

最近，小田原カマボコの擂身を二，三の工場より採取し，ペーパークロマトグラフにより histidine の有無を検討してみたところ，全く検出されなかつた。このことは，基質の点から見ても小田原カマボコの場合 histamine は形成されないと見て間違いないと思われる。

しかし，細菌の脱炭酸作用は中和の機構として説明されるのであれば，何らかの方法により含糖カマボコの腐敗中には，これが行われるであろう。一般に小田原カマボコは，調味料として多量のグルタミン酸ソーダを添加する。しかも，本アミノ酸は細菌性脱炭酸酵素の対称となり得るアミノ酸にあげられているので，むしろこれに注目すべきかも知れない。

要　　約

1) 無糖カマボコ（醱酵性の糖を含まぬ意味）をポリエチレンで包装すると，かなりの保蔵効果がある。また，pyrogallol で脱酸素した環境下に無糖カマボコを放置しても，同様の効果が得られる。こうした関連より，包装効果の原因には，包装することによつて内部の酸素分圧が低下し，これが好気性の腐敗細菌の生育を阻害し，保蔵効果を高める原因となると考えられる。したがつて，魚肉ソーセージ等の無糖製品を包装して保蔵しようとするさい注意さるべきは，通気性の少ないケーシングを用いること，及び気密に肉詰することである。

2) 包装効果の原因に酸素分圧の問題が関係していれば，醱酵性の糖を含む場合にはその保蔵効果は無糖の場合と同一であり得ない。含糖カマボコ（小田原カマボコ）を包装或は脱酸素状態に放置すると，乳酸形成及び pH の低下が速進され，腐敗を早める傾向となる。

3) 小田原カマボコの中心部温度を 65°C から 85°C まで，5°C 間隔になるような製品を作成して，その腐敗状況を見ると 70°～75°C を境界として，高温処理したものは保蔵性が高まることが認められる。残存細菌を検定すると 70°C 以下の場合は，グラム陽性の球菌類が圧倒的であるに反して，この温度以上では有芽胞桿菌の割合が多くなる。

4) 細菌性脱炭酸酵素は酸性培地に於て活性化されるとしている。含糖カマボコは腐敗にさいして pH の

低下を来たし，脱炭酸作用には好適の条件を与えるようにみえる。histamine を対称とし，小田原カマボコの腐敗中に於けるこのものの消長をみると，腐敗に伴つて増大されぬことが認められる。また，人為的に histidine を添加した場合でも同様に増大されない。これは，含糖カマボコの腐敗に関与している細菌には histamine 形成能がないものと推察する。

また，小田原カマボコの擂身をペーパークロマトグラフにより histidine の有無を検討すると，殆んど検出されぬ例が多い。白身の魚肉を主原料としていること；更にこれを水晒するのであれば，製品そのものに histamine の母体が僅少か全く含まれないものと考える。いずれとしても，細菌及び基質の両面からみて，小田原カマボコの腐敗に伴つて histamine が形成されないことが認められる。

参 考 文 献

1) 野口栄三郎： 日本海区水産研究所年報，第1号，昭和 29.

2) 日笠七郎： 日水会誌，**19**，571～578 (1953).

3) 横関源延： 北海道区水産研究所研究報告，**11**，82～89 (1954).

4) P.K.W. STEINKE & E.M. FOSTER： Food Research，**16** (4)，289～293 (1951).

5) 化学実験学： 第2部，第 12 巻，河出書房刊，東京 (1947)，pp. 310.

6) 逸見文雄，友枝幹夫： 日農化誌，**19** (6)，368 (1943).

7) 神立 誠，西 宏： 日農化誌，**23** (5)，194 (1949).

8) 二国二郎： "栄養化学" 改稿版。岩波書店，東京 (1954)，pp. 103.

9) 門田 元： 日水会誌，**19**，916～920 (1953).

10) 木俣正夫： 日水会誌，**16**，457～460 (1951).

11) 横関源延他： 日本水産学会秋期大会講演 (1954).

12) E.F. GALE： "Organic Nitrogen" C.H. WERKMAN P.W. WILSON，"Bacterial physiology" pp. 437～440 (1951).

13) M. KIMATA： The memoris of research institute for food science，Kyoto University No. 5，pp. 25～54 (1953).

14) 佐竹一夫： 腐敗研究所報告，第3巻，pp. 21～23 (1950).

15) J.B. SUMNER： "Chemistry and method of enzymes" (1953)，pp. 306.

16) 清水 亘： 日水会誌，**15**，35～40 (1949).

17) 木俣正夫： 日水会誌，**16**. 46～49 (1952).

18) 横関源延： 北海道区水産研究所研究報告，**5**，21～29 (1952).

19) 木俣正夫： 日水会誌，**16**，55～58 (1951).

20) B.A. FRY： "The nitrogen metabolism of micro-organisms" (1955)，pp. 20～22.

21) M. KIMATA： Memoris of the college of agriculture，Kyoto Univeusity No. 59，pp. 68～81 (1951).

22) H.A. BARKER： "Degradation and synthesis of complex carbohydrates"，C.H. WERKMAN，P.W. WILSON "Bacterial physiology"，pp. 531～544 (1951).

23) E.F. GALE： Advance in enzymology **6**，pp. 1～32 (1946).

24) 木俣正夫： 日本水産学会春期大会講演，(1954).

深海産鮫類肝油の利用に関する研究—XI.
深海産鮫類肝油のビタミンA含量とその分子蒸溜に就て

東 秀雄・金子徳五郎・杉井麒三郎
（東海区水産研究所）

Studies on Utilization of the Liver Oil of Deep Sea Sharks—XI. Vitamin A content and Molecular-Distillation of the Liver Oil of Deep Sea Sharks

Hideo HIGASHI, Tokugoro KANEKO and Kisaburo SUGII

Upon experiment the vitamin A content in liver oils of *Somniosus pacificus* (Ondenzame) and *Heteroscymnus longus* (Kaeruzame) have been found much higher than those of other species of deep sea sharks (Table 1, 2).

By molecular distillation of the liver oil of the specimens under a suitable condition, hydrocarbon and vitamin A were well fractionated (Table 3, 4 and Figs. 1～4).

The amount of vitamin A was found to increase through molecular-distillation of the liver oils of *Centrophorus* sp. (Aizame), *Centroscymnus owstoni* (Yumezame), *Centrophorus* sp. (Kindenzame) and mixed liver oil of various deep sea sharks (Table 5).

Adsorption coefficient of these oils became larger by the distillation; maximum of adsorption curve drawn according to the difference between before and after the distillation agreed with that of vitamin A (Figs. 5～8).

It is supposed that these liver oils contain some materials like kitol.

I 緒 言

著者等は前報迄[1-7]に深海産鮫類肝油中の炭化水素含量及びその消長に就て報告した。

本報に於ては，深海産鮫類肝油のビタミンA（以下単にAと記す）含量並びにその分子蒸溜結果を報告する。先に東等[8-10]は鮫類体中に於けるAに就て報告しているがこの中に多くの深海産鮫類も含まれている。一般に深海産鮫類肝油はA濃度が低いが，肝臓が大きく又含油量も多いので肝臓中のAの総量は相当多い場合がある。又既に報告したカエルザメ肝油のように深海産鮫類肝油としてはA濃度が著しく高いものもある。

これら鮫肝油を分子蒸溜して炭化水素とAとの分離を試みたが適当な蒸溜条件に於ては炭化水素とAとは非常によく分離することが判つた。又その中のある種の肝油は蒸溜によつてAが増加する。即ちこれらの肝油にキトール様物質が存在することが認められた。

II 実験結果及び考察

1. 深海産鮫類肝油中のA濃度

深海産鮫類肝油のAに就て先に報告した結果とその後に於て測定した結果とを取纏め第1表に示した。

尚A単位の測定には Beckman 光度計を用いた。

各種共相当の個体差があり概してAは薄いがオンデンザメ肝油のようにカエルザメ肝油に匹敵するA濃度を持つものもある。

1955年9月9日受理（印刷費負担）東海区水産研究所業績B第223号

第1表 各種深海産鮫類肝臓のビタミンA含量

Tabie 1. The vitamin A content in livers of various deep see sharks.

魚種	Speciei	試料番号 Sample number	性別 Sex	体長 Body length (cm)	体重 Body weight (gr)	肝臓 Liver 重量 Weight (gr)	含油量 Oil content (%)	油中V.A. V.A. in oil USPU/gr	体重1kg当りの肝臓中のV.A.の総量 Total V.A. in liver per kg of body (USPU)
ユメザメ	*Centroscymnus owstoni* GARMAN	1	♀	92	9,500	2,500	82.8	148	32,200
〃	〃	2	♀	95	9,800	1,950	84.5	151	25,400
〃	〃	3	♀	88	7,000	1,320	85.2	472	75,800
〃	〃	4	♀	78	7,600	2,300	75.4	698	159,000
〃	〃	5	♂	63	1,500	490	81.6	4,900	1,310,000
〃	〃	6		55	2,900	560	83.0	2,460	395,000
〃	〃	7	♀	71	3,600	920	76.4	400	78,000
〃	〃	8	♀	74	4,200	1,020	85.7	256	53,300
〃	〃	9	♀	89	9,800	3,020	78.3	1,660	439,000
ヘラツノザメ	*Deania* sp.	10	♂	58	1,200	220	83.0	203	30,900
〃	〃	11	♀	89	7,600	1,420	83.4	87	13,600
〃	〃	12	♀	105	8,900	1,450	86.0	792	111,000
〃	〃	13	♀	100	7,400	1,200	89.2	168	24,400
〃	〃	14	♀	102	7,000	1,150	87.0	352	50,200
〃	〃	15	♀	105	8,000	1,250	84.6	576	76,300
〃	〃	16	♀	100	8,100	1,300	85.8	823	113,000
〃	〃	17	♀	100	7,200	1,300	84.8	211	32,300
〃	〃	18		90	5,000	1,000	86.5	200	34,600
〃	〃	19	♀	100	5,200	1,460	85.7	246	59,200
アイザメ	*Centrophorus* sp.	20	♀	89	8,000	1,700	86.2	303	55,500
〃	〃	21	♂	97	9,000	2,100	86.7	875	177,000
〃	〃	22		98	9,000	2,100	86.2	472	95,000
〃	〃	23		90	8,000	2,700	82.0	4,960	1,370,000
〃	〃	24	♂	69	3,800	1,000	84.3	521	116,000
〃	〃	25	♂	80	6,000	1,300	79.5	398	66,900
キンデンザメ	*Centrophorus* sp.	26	♂	92	6,200	1,580	84.2	598	128,500
オキナザメ	*Centrophorus steindachneri* (PIETSCHMANN)	27		71	4,000	855	80.3	2,100	360,000
ヨロイザメ	*Dalatias licha* (BONNATERRE)	28	♀	131	24,300	5,820	76.8	200	36,800
オンデンザメ	*Somniosus pacificus* (BIGELOW et SCHROEDER)	29	♂	87	5,100	980	75.1	15,400	2,120,000
カエルザメ	*Heteroscymnus longus* TANAKA	30	♀	126	19,500	3,500	80.6	6,760	979,000
〃	〃	31	♀	106	15,000	1,600	84.5	10,400	938,000
〃	〃	32	♂	87	5,600	820	81.5	16,200	1,931,000
〃	〃	33	♂	83	4,900	800	79.0	6,660	860,000
ビロードザメ	*Scymnodon squamulosus* (GUNTHER)	34		37	500	92	75.0	848	117,000
〃	〃	35	♀	55	1,800	250	79.6	1,116	123,300
〃	〃	36		39	600	120	84.5	1,410	238,000
〃	〃	37		35	500	82	81.1	1,340	179,800
〃	〃	38	♀	40	700	112	75.3	880	106,000
モミジザメ	*Lepidorhinus foliaceus* (GUNTHER)	39		33	430	69	75.0	96	11,500
カラスザメ	*Etmopterus pusillus* (LOWE)	40		41	900	170	75.5	2,260	331,000
〃	〃	41		45	900	210	78.8	887	163,000
カスミザメ(混合)	*Centroscyllium ritteri* JORDAN et FOWLER)	42	Mixture		180～490	Total 600	75.0	630	—
〃	〃	43	〃		20～200	Total 220	76.3	652	

又，深海産鮫類に於ては，体重 1 kg 当りの肝臓中の A 量は一般に少いけれども，第 1 表に於けるユメザメの試料番号 5, 6 及び 9, アイザメの 23, オンデンザメ及びカエルザメ (30～33) 等は比較的 A 量が多い。

試みに，アブラツノザメ *Squalus suckleyi* 及びシュモクザメ *Shyrna zygaena* の体重 1 kg 当りの A 量（第 2 表）と上述の例とを比較すると A 量に於て何等の遜色を認められない。

第 2 表 アブラツノザメ及びシュモクザメの体重 1 kg 当りのビタミン A 量

Table 2. The amount of vitamin A per kg of body of *Squalus suckleyi* and *Shyrna zygaena*

鮫の名前 Species	鮫の体重 Body weight (kg)	体重 1 kg 当りのビタミン A 量 Total vitamin A per kg of body (USPU)
アブラツノザメ *Squalus suckleyi*	1 kg 内外 Approx. 1 kg	100,000
	4 kg 内外 Approx. 4 kg	500,000
	6 kg 内外 Approx. 6 kg	800,000～4,000,000
シュモクザメ *Shyrna zygaena*	41.2	635,000
	101.0	3,130,000

2. 深海産鮫類肝油の分子蒸溜

一般に深海産鮫類肝油中には著量の炭化水素を含むことからこれらの中比較的 A 濃度の高いものに就て分子蒸溜を行い，最初炭化水素を溜出せしめ，次いで炭化水素を殆ど含まぬ A 溜分を得んとして次の蒸溜試験を行つた。

i) カエルザメ肝油の分子蒸溜

焼津産カエルザメの肝臓より炒取法により採取した油を試料とし分子蒸溜を行つた*。真空度 10^{-3}～10^{-4} mm/Hg で流下速度は毎分 120～150 滴とした。この実験では一定温度に於ける蒸溜は蒸溜筒を 1 回通すだけに止めた。

第 3 表 カエルザメ肝油の分子蒸溜

Table 3. Molecular distillation of liver oil of *Heteroscymnus*

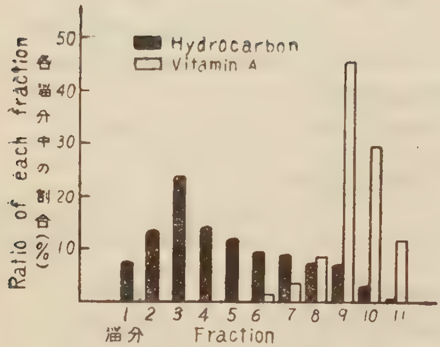
Sample	Temperature of bath (°C)	Yield (gr)	Refractive index (40°C)	Unsap. matter (%)	Vitamin A content (USPU/gr)	Hydrocarbon (%)
Oil befor distillation		677	1.4678	35.9	3,730	13.4
1st Fraction	130～140	12	1.4743	63.7		47.3
2nd 〃	140～150	12	1.4805	85.4		76.3
3rd 〃	150～160	21	1.4850	92.7		86.3
4th 〃	160～170	12	1.4860	92.2		85.1
5th 〃	170～180	10	1.4880	95.8		88.6
6th 〃	180～210	8	1.4880	92.5	3,140	85.1
7th 〃	210～230	8	1.4880	90.3	8,920	82.3
8th 〃	230～250	8	1.4850	79.2	23,600	63.9
9th 〃	250～270	23	1.4767	49.1	39,400	21.6
10th 〃	270～290	59	1.4674	29.7	10,300	2.4
11th 〃	290～300	132	1.4650	25.7	1,800	0.4
Residue		287	1.4648	26.5		0.3

第 3 表の結果から各溜分の炭化水素及び A の量を算出し炭化水素及び A の全量を夫々 100 とした各溜分の割合を第 1 図に示す。尚炭化水素は著者等の方法[12] で定量した。

図に示す通りこの条件で蒸溜すれば炭化水素は第 3 溜分が最高で第 4 溜分から漸減の傾向を示し一方 A は第 6 溜分にはじまり第 9 溜分を最高とし漸減する。第 2 図は各溜分迄の累計を示したものである。

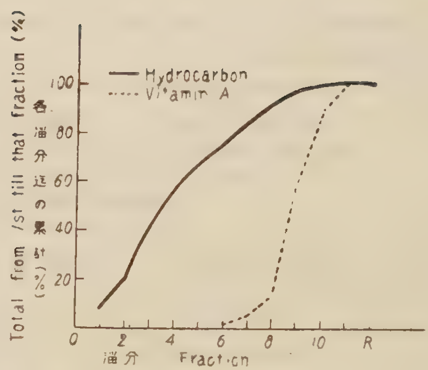
図に見るように A が溜出し始める第 6 溜分迄に炭化水素はその 75 % を溜出した丈で尚 25 %程度が A 溜分に含まれることになる。この蒸溜試験の結果は A と炭化水素とは大体分別出来るが尚両者の分離良好

* 本研究の分子蒸溜には (i), (ii) に於ては東芝製 1 kg 仕込流下式分子蒸溜器を (iii) に於ては Breger 式小型分子蒸溜器[11] を使用した。



第1図 カエルザメ肝油分子蒸溜の際の各溜分中の炭化水素及びビタミン A の全溜出量に対する割合

Fig. 1. Ratios of hydrocarbon and vitamin A obtained from each fraction in their total distillates when the liver oil of *Heteroscymnus longus* was molecularly distilled.



第2図 カエルザメ肝油分子蒸溜の際の各溜分迄の炭化水素及びビタミン A の溜出状態

Fig. 2. Cumulative molecular-distillation of hydrocarbon and vitamin A obtained by each fractions from the liver oil of *Heteroscymnus longus*.

とは云えない。

ii) 混合鮫肝油の分子蒸溜

i) の蒸溜条件では炭化水素と A との分離が不充分であったので蒸溜条件を変えて分子蒸溜を行った。試料は数種の深海産鮫類肝油の混合物を使用した。この回の蒸溜では一定温度で溜出するものを徹底的に採りその温度に於ては殆ど溜出を見なくなつてから，蒸溜温度を上げて次の溜分の蒸溜に移るようにした。真空度，流量等はカエルザメ肝油の場合と等しい。蒸溜結果を第4表に示す。

第4表 混合深海鮫肝油の分子蒸溜

Tabie 4. Molecular-distillation of mixed liver oil of various deep sea sharks.

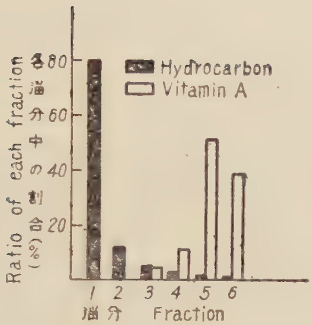
Sample	Temperature of bath (°C)	Yield (gr)	Refractive index (40°C)	Unsap. matter (%)	Vitamin A content (USPU)	Hydrocarbon content (%)
Oil before distillation	——	1,216	1.4800	69.5	1,440	57.8
1st Fraction	~160	559	1.4877	96.7	—	93.4
2nd 〃	16)~180	82	1.4889	97.6	—	94.5
3rd 〃	180~200	34	1.4875	97.1	2,180	92.5
4th 〃	200~230	13	1.4870	91.6	14,530	81.4
5th 〃	230~250	29	1.4739	56.5	48,400	29.9
6th 〃	250~270	202	1.4654	26.1	12,100	0.4
7th 〃	270~290	100	1.4645	23.2	—	0.2
Residue		108	1.4670	21.6	—	—

第4表の結果から各溜分の炭化水素及び A の量を算出し炭化水素及び A の全量を夫々 100 とした時の各溜分の割合を第3図に，各溜分迄の累計を第4図に夫々示した。

図に示す通り A の溜出し始まる第3溜分で既に炭化水素の 95 %以上が溜出しており，従つて各溜分を分ける時，一定温度で殆ど溜出しなくなる迄保つて次の溜分に移るようにすれば，炭化水素と A とを大体分離出来ることが判つた。

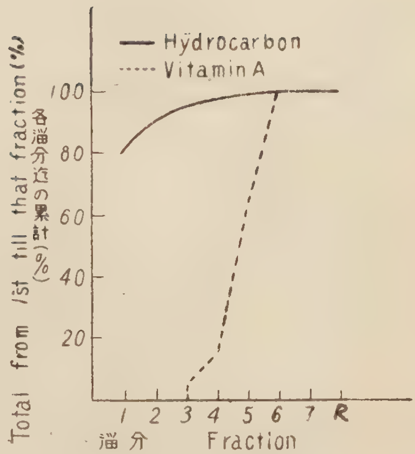
iii) 分子蒸溜による A の増加

鯨肝油を分子蒸溜するとキトールが分解してビタミン A となり，蒸溜前よりも蒸溜後の方が A が増加することは既に報告されている[13)]等。i)の試料（カエルザメ肝油）は蒸溜後に A の増加は認められないが，ii)の試料（混合肝油）は蒸溜後に A が増加している。試みにアイザメ，キンデンザメ及びユメザメの肝油を夫々分子蒸溜して蒸溜前後の A を比較した結果を第5表に示す。



第3図　混合鮫肝油分子蒸溜の際の各溜分中の炭化水素及びビタミン A の全溜出量に対する割合

Fig. 3. Ratios of hydrocarbon and vitamin A obtained by each fraction to their total distillates when the mixed liver oil were molecular-distilled.



第4図　混合鮫肝油分子蒸溜の際の各溜分に於ける炭化水素及びビタミン A の溜出状態

Fig. 4 Cumulative molecular-distillation of hydrocarbon and vitamin A obtained by each fractions from the mixed liver oil of various deep sea sharks.

第5表　深海産鮫肝油の分子蒸溜前後のビタミン A 濃度の比較

Table 5. Comparison of vitamin A contents between before and after molecular distillation.

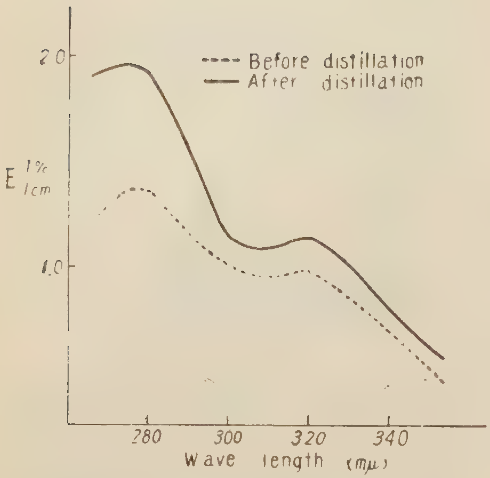
鮫肝油名 Name of shark liver oil		ビタミンA単位 Vitamin A unit (I.U./g) 蒸溜前 Before distillation (A)	蒸溜後 After distillation (B)	B/A×100
アイザメ Aizame	*Centrophorus* sp.	440	540	123
キンデンザメ Kindenzame	*Centrophorus* sp.	580	620	107
ユメザメ Yumezame	*Centroscymnus owstoni*	140	170	121
混合 Mixture		1,440	1,990	138

第5表に見るようにこれらの肝油ではいずれも分子蒸溜によつて A が増加しており，これらの肝油中にキトール様物質の存在が想像される。

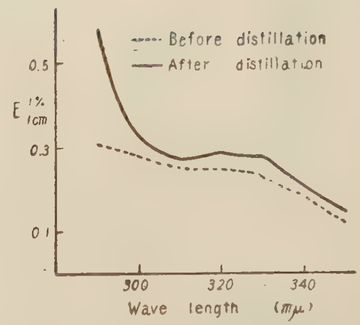
iv）　分子蒸溜前後の紫外部吸収曲線の比較

前項に述べた肝油の中，混合肝油及びアイザメ肝油について蒸溜前の吸収曲線を蒸溜後(一旦蒸溜した各溜分及び残渣を合一したもの)の吸収曲線と比較した処，蒸溜後の方が吸光係数は増大し，（第5，第6図）試々に前後の差をとつて見ると（第7，第8図）両例共に 328 mμ に極大値を有する曲線が得られる。この極大値における波長は A の場合と等しく，吸光係数増大の主な原因は A の増加にありと認められる。即ちこれら肝油中のキトール様物質が分子蒸溜により分解して A が新生したものと思われる*。

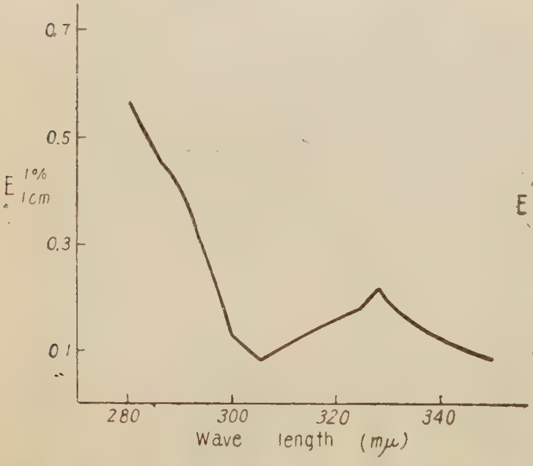
* さきに東等[14] はキトールを含む白長須鯨肝油を毛細管中に入れ加熱試験を行いキトールが分解して A を生成する条件としては 210°C 1分；230°C 1分；250°C 1/2 分が良好であるとした。これらの条件下に加熱したこの鯨肝油の加熱前後の吸光係数の差を求めて見ると深海産鮫肝油の分子蒸溜前後の吸収の差と同様に夫々 328 mμ に吸収極大を有する。



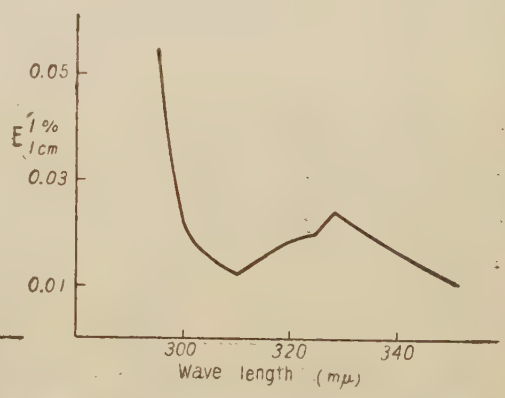
第5図　混合鮫肝油分子蒸溜前後の吸収曲線
Fig. 5. Adosorption curves of the mixed liver oil of various sharks before and after molecular distillation.



第6図　アイザメ肝油分子蒸溜前後の吸収曲線
Fig. 6. Adsorption curves of the liver oil of *Centrophorus* sp. before and after molecular distillation.



第7図　混合鮫肝油分子蒸溜前後の吸収曲線の差
Fig. 7. Adsorption curve drawn by the difference between before and after molecular distillation of mixed liver oil.



第8図　アイザメ肝油分子蒸溜前後の吸収曲線の差
Fig. 8. Adsorption curve drawn by the difference between before and after molecular distillation of liver oil of *Centrophorus* sp.

III 摘　　要

1. 各種深海産鮫類肝油のビタミンA含量の測定を行い，オンデンザメ肝油はカエルザメ肝油と同様にA濃度が高いことを見出した。

2. カエルザメ肝油及び混合肝油について分子蒸溜を行い，炭化水素とAは良く分離することを見出した。

3. アイザメ，ユメザメ，キンデンザメ及び混合の4種の深海産鮫類肝油では分子蒸溜前よりも後の方がAの量が増加する事実を認めた。

4. アイザメ肝油及び混合鮫肝油について夫々蒸溜前後の吸収曲線を比較し処，蒸溜後に吸光係数が増大

し，両者の差の曲線の極大値は A のそれに一致する。即ちこれら深海産鮫類肝油にはキトール様物質が存在する。

文　献

1) 東秀雄，金子徳五郎，杉井麒三郎：日水誌 **19**，836～850 (1953).
2) 同上　：日水誌 **19**，851～861 (1953).
3) 同上　：同上 **19**，862～867 (1953).
4) 同上　：同上 **20**，323～327 (1954).
5) 同上　：同上 **20**，625～626 (1954).
6) 同上　：同上 **20**，627～632 (1954).
7) 同上　：同上 **20**，633～640 (1954).
8) 東秀雄，平尾秀一，清水和子，山田充阿彌，菊地嶺：同上 **18**，310～318 (1953).
9) 同上　：同上 **18**，349～352 (1953).
10) 東秀雄，平尾秀一，山田充阿彌，菊地嶺：ビタミン **7**，158～162 (1954).
11) I.A. Breger: Anal. Chem. **20**，980 (1948).
12) 東秀雄，金子徳五郎，杉井麒三郎：日水誌 **18**，397～420 (1953).
13) 平尾秀一，衣巻豊輔，清水和子：同上 **15**，615～619 (1950).
14) 東秀雄，平尾秀一，新間彌一郎：鯨肝油異常性の究明に関する研究報告（捕鯨船舶装備改善委員会）p.60 (1950).

魚肉のビタミンAに関する研究—IV.
魚皮のビタミンA含量

平尾秀一・山田充阿彌・菊地　嶺
（東海区水産研究所）

Vitamin A in Fish Meat—IV.
Vitamin A Content in the Skin of Fishes

Shuichi HIRAO, Juami YAMADA and Ryô KIKUCHI

The unsaponifiable matter of the fish skin contains much chromogens which react with antimony trichloride (Table 1).

Therefore, the authors have determined the vitamin A content in the skin of various fishes after removing the chromogens by the alumina chromatography. On many fishes the vitamin A content of the skin were richer than that of the flesh (Table 2). However, the contrary is the case with eel and lamprey (Table 4). The amount of vitamin A in the skin of flounder was much richer on the eyed side than on the blind side (Table 3).

緒　　言

既報(1-3)に於て著者等は種々の魚種に就て，魚体の部位，年令，漁期，漁場等による魚肉中のA含量の差異につき述べたが，本報に於ては魚類の皮中のA含量について実験した結果を報告する。

試料の調製

供試魚は出来るだけ鮮度のよいものを用い，皮をはぎ取り，水を注ぎながら皮の裏についた血合肉をヘラや爪で丁寧にこすり落し，水を切つて試料とした。従つて供試魚皮は皮下脂肪層の一部と真皮より成るものである。

なお本実験に於ける試料魚皮は一尾分のものを全量用い，魚体の部位による差異は検索しなかつた。但しヒラメに於ては有眼側と無眼側とを別々に測定した。

Aの定量

魚皮の不鹼化物は一般にA以外のカロチノイドを多く含み，これらのカロチノイドの中には $SbCl_3$ 試薬に陽性なものが多いため不鹼化物をそのまま比色すると，真のAの値に比し時に過大な値を得る。

著者等はこのA以外の呈色物の影響をさけるため魚皮中のAの定量は次の如くして行つた。

魚皮 5～10g を取り常法通り脱水芒硝とエーテルにて脂質を抽出し，次に鹼化して不鹼化物を 2cc の石油エーテルに溶解し（不溶物があれば濾過す）アルミナクロマトグラフに掛ける。アルミナはメルク製* を用いた。吸着筒は内径 8 mm のガラス管を用い，アルミナ層の厚さは 25 mm とし，色素の含量が多過ぎてA画分がうまく分離できない場合にはアルミナ層の厚さを 50～60 mm とする。

試料の石油エーテル溶液がアルミナ層に入れば直ちに 1 %のアセトン石油エーテル溶液 6 cc を流しこれが筒外に流出し終えてから受器を取換えて 5 %アセトン－石油エーテル溶液 6～8 cc を流せばA画分が得られる。溶媒を真空で除去し比色する。本法によるとA層のすぐ下に稍褐色を帯びた色素が見られこれがA画

1955 年9月 15 日受理 （印刷費負担） 東海区水産研究所業績B第 222 号

* Aluminiumoxyd, standardisiert, Al_2O_3, zur chromatographischen Adsorptionsanalyse nach Blockmann.

分に混入して来る場合があるが，通常この色素はAの測定値には大なる影響は及ぼさない。

数種の魚種につき皮の不鹼化物をそのまま比色しその測定値をAとして計算した場合と，前記の如く不鹼化物のA画分をクロマトグラフにより分離して比色した場合との比較を第1表に示す。即ち魚種により不鹼化物そのままの比色値は，A画分のみの比色値の数倍に達する。本実験の範囲では両者の測定値の差はマサバ，アユの皮及びヒラメの有眼側の黒色の皮に於て最も甚しく，フナの皮，及びヒラメの無眼側の白

Table 1. 魚皮不鹼化物より非A呈色物を除いた場合と除かない場合とのA測定値の比較

Comparison of the vitamin A content determined before or after removing non-vitamin A chromogens from the unsaponifiable matter of fish skin.

試料魚皮 Sample of fish.		不鹼化物そのままの比色値をAとして計算した場合 Vitamin A calculated from the color value of whole unsaponifiable matter.	不鹼化物からA画分を分離して比色した場合 Determined on the vitamin A fraction separated from unsaponifiable matter.
サバ *Pneumatophorus japonicus*		296 I.U.	74 I.U.
アユ *Plecoglossus altivelis*		958	126
フナ *Carassius carassius*		103	60
ヒラメ *Paralichthys olivaceus*	有眼側 Eyed side	590	196
	無眼側 Blind side	95	68
ウナギ *Anguilla japonica*		1340	1120

Table 2. 魚の皮と肉のA含量

Vitamin A content in the skin and flesh of fishes.

魚種 Species	体長 Body length	体重 Body weight	皮 Skin 含油量 Oil content	皮 Skin 油のA濃度 Vitamin A in oil	皮 Skin 皮100g中A Vitamin A in 100 g of skin	肉 Flesh 含油量 Oil content	肉 Flesh 油のA濃度 Vitamin A in oil	肉 Flesh 肉100g中A Vitamin A in 100 g of flesh
	cm	g	%	I.U./g	I.U.	%	I.U./g	I.U.
マサバ *Pneumatophorus japonicus*	35.8	850	2.09	35.4	74	3.58	9.5	34
トビウオ *Cypselurus spp.*	28.0	270	2.37	34.6	82	0.86	52.3	45
カマス *Sphyraena japonica*	30.0	200	6.92	15.6	108	0.43	98,2	42
クロシビカマス *Promethichthys prometheus*	30.5	180	12.3	42.4	520	14.6	16.0	246
キダイ *Taius tumifrons*	20.5	260	5.05	6.5	33	3.22	5.3	17
タカノハダイ *Goniistius zonatus*	28.0	590	14.7	10.2	150	4.97	11.9	59
カサゴ *Sebastiscus marmoratus*	18.0	210	43.6	6.9	300	1.41	17.7	25
ナマズ *Parasilurus asotus*	32.7	260	5.97	32.1	192	0.36	88.9	32
アユ *Plecoglossus altivelis*	10.4 ~10.0	14.3 ~13.0	3.40	51.8	176	0.97	25.8	25
オイカワ *Zacco platypus*	10.0 ~7.6	17.5 ~7.5	5.86	15.6	91	1.93	19.7	38

色の皮に於ては前者よりも遙に小さくウナギ（但しこの試料は養殖のものである）の皮に於ては一層小さかつた。

結　　果

種々の試料につき皮の含油量およびA含量を測定した結果は第2表の如くである。

なお肉のA含量も比較の為に同時に測定した。この場合の肉のA含量は部位による影響をなくするため，魚体の各部から肉を採取し混合して試料とした。

マサバ，トビウオ，カマス，クロシビカマス，キダイ，タカノハダイ，カサゴ，アユ，カマス，オイカワに於ては皮のA含量は肉よりも高く，一般に皮は肉の2倍乃至数倍のAを含んでいる。

Table 3.　ヒラメの皮と肉のA含量

Vitamin A content in the skin and flesh of flounder.

Sample No.	体長 Body length	体重 Body weight	体側 Body side	皮 Skin 含油量 Oil content	皮 Skin 油のA濃度 Vitamin A in oil	皮 Skin 皮100g中A Vitamin A in 100 g of skin	肉 Flesh 含油量 Oil content	肉 Flesh 油のA濃度 Vitamin A in oil	肉 Flesh 肉100g中A Vitamin A in 100 g of flesh
	cm	g		%	I.U./g	I.U.	%	I.U./g	I.U.
1	64.0	4840	有眼側 Eyed side	—	—	243	4.39	21.6	95
			無眼側 Blind side	—	—	111	3.79	15.3	58
2	65.0	4070	有眼側 Eyed side	2.37	82.6	196	2.04	24.5	50
			無眼側 Blind side	2.08	31.2	65	1.61	19.9	32
3	34.5	550	有眼側 Eyed side	1.14	207	236	0.21	77.6	16
			無眼側 Blind side	1.37	78.1	107	0.25	46.8	12

又ヒラメに於ては第3表に示すごとく有眼側の黒色の皮は無眼側の白色の皮よりも2倍以上のAを含んでいる。ヒラメに於ては B_2 含量も有眼側の皮の方が無眼側の皮よりも著しく高いことが鷲野[4]の研究により指摘され，又一般に魚皮の B_2 含量は魚肉よりも高い事が氏の報告からも知られるが，この事は魚体中に於てAと B_2 とが機能上何らかの関連を有する事を想像せしめる。

Table 4.　ウナギ及びカワヤツメの皮と肉のA

Vitamin A content in the skin and flesh of eel and lamprey.

Sample	全長 Total length	体重 Body weight	皮 Skin 含油量 Oil content	皮 Skin 油のA濃度 Vitamin A in oil	皮 Skin 皮100g中A Vitamin A in 100 g of skin	肉 Flesh 含油量 Oil content	肉 Flesh 油のA濃 Vitamin A in oil	肉 Flesh 肉100g中A Vitamin A in 100 g of flesh
	cm	g	%	I.U./g	I.U.	%	I.U./g	I.U.
ウナギ *Anguilla japonica*	55.3	207	12.5	89.6	1120	18.1	137	2480
カワヤツメ *Entosphenus japonicus*	53.0	250	17.8	356	6340	18.5	1265	23400

第4表に示すごとくウナギ，カワヤツメは肉に著しく多量のAを含んでいるが，その皮のA含量は肉よりも遙かに低く，他の一般魚類とは反対の傾向を示している。

摘　　　要

1. 魚皮の不鹼化物中には Sbcl$_3$ 試薬に陽性な非A物質を多く含むため，A画分を分離してAを定量する必要がある。

2. マサバ，トビウオ，クロシビカマス，キダイ，タカノハダイ，カサゴ，ヒラメ，アユ，ナマズに於ては皮のA含量は肉より高い。

3. ヒラメに於ては有眼側の皮は無眼側の皮の2倍以上のAを含んでいる。

4. ウナギ，カワヤツメに於ては一般の魚種と異り皮は肉よりもA含量が遙かに低い。

本研究に終始御指導を賜つた東秀雄先生に厚く御礼申上げます。

文　　　献

1) 平尾秀一，山田充阿彌，菊地　嶺；日水会誌 **19** 1047 (1954)
2) 同　上 ； 〃 **20** 736 (1955)
3) 同　上 ； 〃 **20** 853 (1955)
4) 鷲野栄万蔵　ビタミン **6** PP 948～950 (1953)

昭和三十年十月二十日 印刷
昭和三十年十月二十五日 発行

第二十一巻 第六号

定価180円（送料別）

編集兼発行者 右田正男

東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内

発行所 日本水産学会

東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内

振替口座 東京 59529番

印刷者 加藤松次

印刷所 株式会社 東海書房

発売所 株式会社 東海書房

東京都中野区江古田3の1223

電話 中野（38）4101

